Ueber die Condensation

von

Isovaleraldehyd mit Glutarsäure.

Ein Beitrag zur Condensation von Aldehyden mit zweibasischen Säuren.

INAUGURAL-DISSERTATION

der

Mathematischen und Naturwissenschaftlichen Facultät

der

KAISER-WILHELMS-UNIVERSITÄT STRASSBURG

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

EMIL BRONNERT

aus Strassburg.

STRASSBURG

Elsässische Druckerei und Verlags-Anstalt

vorm. G. Fischbach.

1894.

Ueber die Condensation

VON

Isovaleraldehyd mit Glutarsäure.

Ein Beitrag zur Condensation von Aldehyden mit zweibasischen Säuren.

INAUGURAL-DISSERTATION

der

Mathematischen und Naturwissenschaftlichen Facultät

der

KAISER-WILHELMS-UNIVERSITÄT STRASSBURG

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

EMIL BRONNERT

aus Strassburg.

STRASSBURG
Elsässische Druckerei und Verlags-Anstalt
vorm. G. Fischbach.
1894.

Nachstehende Untersuchungen wurden im chemischen Laboratorium der Kaiser-Wilhelms-Universität zu Strassburg auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor R. Fittig ausgeführt.

Ich erlaube mir daher auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer meinen aufrichtigen Dank auszusprechen für seine gütigst erteilten Ratschläge und für seine Unterstützung.

Seinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. Rudolph Fittig,

in Hochachtung und Dankbarkeit,

sowie

Seinen teuern Eltern

in

inniger Liebe

gewidmet

vom Verfasser.

Einleitung.

Im Jahre 1868 führte W. H. Perkin[1] eine Reihe von Acetylierungsversuchen aus mit aromatischen Oxyaldehyden, Versuche welche ergründen sollten, ob das von Cahours[2] zu diesem Zwecke ursprünglich angewandte Acetylchlorid sich etwa durch das Essigsäureanhydrid ersetzen liesse. Unter den acetylierten Oxyaldehyden versprach das Acetylsalicylaldehyd ein besonderes Interesse. Dasselbe war isomer mit der Cumarsäure und sollte bei der Kalischmelze angeblich auch Salicylsäure und Essigsäure geben, gerade wie das Cumarin, dessen Constitution damals noch völlig unbekannt war.

Als Perkin nun zunächst Salicylaldehyd und Essigsäureanhydrid zusammen erhitzte, trat keine Reaction ein, dieselbe erfolgte erst, als er statt des reinen Aldehydes dessen Natriumverbindung anwandte. Ueberraschender Weise entstand jedoch dabei kein Acetylsalicylaldehyd, sondern das um ein Molekül Wasser ärmere Cumarin. Die naheliegende Vermutung, dass das Cumarin, aus primär gebildetem Acetylsalicylaldehyd entstanden sei unter dem wasserentziehenden Einflusse des Essigsäureanhydrides, erwies sich als unzutreffend. Essigsäureanhydrid veränderte den Acetylsalicylaldehyd selbst in der Hitze durchaus nicht; beim Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat entstand aber sofort Cumarin.

[1] Annal. (1868) *146*,370; J. of the Chem. Soc. *V*, 506.

[2] Ann. Chim. Phys. *52*,201.

Perkin gab damals für den Process folgende Gleichungen:

I. $C_6H_4<^{CHO}_{ONa} + CH_3-CO>O =$

Natriumsalicylaldehyd

$C_6H_4<^{CHO}_{O\cdot CO-CH_3} + CH_3-CO\cdot ONa$

Acetylsalicylaldehyd

II. $C_6H_4<^{CHO}_{O.CO-CH_3} = C_6H_3<^{CO}_{CO-CH_3} + H_2O$

Acetylsalicylaldehyd — Cumarin

Allein noch in demselben Jahre zog Fittig[1] die von Perkin aufgestellte Cumarinformel bereits in Zweifel. Er wies darauf hin, dass diese, sowie die davon abzuleitende Constitutionsformel der Cumarsäure

$$C_6H_4<^{CO\cdot OH}_{CO\cdot CH_3}$$

nur recht wenig im Einklang stünde mit dem chemischen Verhalten der beiden Verbindungen. Zudem erklärte er es für höchst unwahrscheinlich, dass zur Bildung des bei der Cumarinsynthese abgespaltenen Wassers ein Wasserstoffatom des Benzolrestes verbraucht worden sein solle; weit eher liesse sich der Vorgang verstehen, wenn die Reaction der von Bertagnini[2] ausgeführten Synthese der Zimmtsäure aus Benzaldehyd und Acetylchlorid analog verliefe:

$C_6H_5-CHO + CH_3-CO\cdot Cl = C_6H_5-CH=CH-CO\cdot Cl + H_2O =$

Benzaldehyd

$C_6H_5-CH=CH-CO\cdot OH + HCl$

Zimmtsäure

$C_6H_4<^{OH}_{CHO} + CH_3-CO\cdot Cl = C_6H_4<^{OH}_{CH=CH-CO\cdot OH} + HCl$

O.Oxybenzaldehyd — Oxyzimmtzäure

[1] Zeitschr. f. Chem. N. F. (1868) *4*,595; Vergl. auch Ann. *153* (1870) 358.

[2] Annal. (1853) *100*,125. Vergl. dazu auch Baeyer, Annal. Spl. Band *V*,81 und Kekulé, Berichte (1869) *III* 365

oder

$$C_6H_4<\begin{matrix}ONa\\CHO\end{matrix} + \begin{matrix}CH_3\cdot CO\\CH_3\cdot CO\end{matrix}>O =$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}ONa\\CH=CH-COOH\end{matrix} + CH_3-CO\cdot OH =$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}OH\\CH=CH-CO\cdot OH\end{matrix} + CH_3-CO\cdot ONa$$

Aller Wahrscheinlichkeit nach gehe dann bei der hohen Temperatur die entstandene Oxysäure (Cumarsäure) in ein inneres Anhydrid über unter Abspaltung von Wasser, ähnlich wie die Milchsäure bei ihrem Uebergang in Lactid.

$$\underset{\text{Cumarsäure}}{C_6H_4<\begin{matrix}OH\\CH=CH-CO\cdot OH\end{matrix}} = \underset{\text{Cumarin}}{C_6H_4\overset{O}{\diagdown\!\!\diagup}CH=CH-CO} + H_2O$$

Diese Auffassung der Cumarsäure als Oxyzimmtsäure erklärte in befriedigender Weise ihr der Zimmtsäure analoges Verhalten bei der Kalischmelze. Die Bezeichnung des Cumarins als inneres Anhydrid der Cumarsäure — als δ-Lacton derselben würden wir heute sagen, nach der Entdeckung weiterer Repräsentanten jener eigentümlichen Körperklasse, der Lactone, durch Fittig und seine Schüler[1] — war gerechtfertigt durch den thatsächlichen Uebergang des Cumarins in Cumarsäure beim Kochen mit Kalilauge. Dem Einwande Perkin's, dass das Verhalten des Cumarins doch erhebliche Abweichungen zeige von dem anderer Säureanhydride, liess sich durch den Hinweis begegnen, dass ein Körper, in welchem wie beim Cumarin (nach Fittig's Constitutionsformel) das ringschliessende Sauerstoffatom eine Carbonylgruppe mit einem Kohlenwasserstoffrest verbindet, durchaus nicht dasselbe Verhalten zu zeigen braucht wie die echten Säureanhydride,

[1] Ann. *172*,134 und besonders Ann. *208* (1881) 111 und Ann. *216*,139.

in welchen zwei Carbonylgruppen durch ein Sauerstoffatom verkettet sind.

Fast ein Jahrzehnt später, im Jahre 1877 publicierte Perkin eine weitere, sehr wichtige Arbeit, welche betitelt war: «On the formation of Coumarin and of Cinnamic and of other analogous acids from aromatic Aldehydes[1]».

Auf Seite 424 derselben spricht sich Perkin dahin aus, dass die Bildung von Zimmtsäure aus Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natrium leicht begreiflich sei nach folgender Formel, wenn man dabei das verwandte Natriumacetat nicht mit in Betracht ziehe:

$$\begin{matrix} C_6H_5-CHO \\ C_6H_5-CHO \end{matrix} + \begin{matrix} CH_3-CO \\ CH_3-CO \end{matrix} > O = \begin{matrix} C_6H_5-CH=CH-CO \\ C_6H_5-CH=CH-CO \end{matrix} > O + 2H_2O =$$

$$2C_6H_5-CH=CH-CO\cdot OH + H_2O$$

Auffällig blieb dabei, dass aus Essigsäureanhydrid und Benzaldehyd beim Erhitzen für sich allein nur Benzylidendiacetat gewonnen werden konnte, keineswegs aber Zimmtsäure[2].

Auch die Condensation von Benzaldehyd und Bernsteinsäureanhydrid zu «Isophenylcrotonsäure» erfolgte erst beim Zusatz von bernsteinsaurem Natrium. Nichtsdestoweniger blieb Perkin bei der Ansicht, dass die Reaktion zwischen dem Aldehyd und dem Anhydrid stattfinde. Die Natriumsalze hielt er zwar für nötig für das Eintreten der Reaktion, glaubte aber nicht, dass dieselben daran Teil nähmen.

Dementsprechend gab er die Bildung seiner «Isophenylcrotonsäure» aus Benzaldehyd, Bernsteinsäureanhydrid und bernsteinsaurem Natrium, sowie der damit isomeren von ihm aus Benzaldehyd, Propionsäureanhydrid und

[1] J. of the Chem. Soc. (1877) *1*,388.

[2] Ann. 106,251; Zeitschrift f. Chemie (1867) 277. Vergl. auch Perkin, Zeitschr. f. Chemie (1868) 172.

propionsaurem Natrium dargestellten «Phenylcrotonsäure» durch folgende Formeln wieder :

I. $$C_6H_5-CHO + \begin{matrix} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{matrix} > O = C_6H_5-CH=C(CO\cdot OH)-CH_2-CO\cdot OH + H_2O$$

II. $$C_6H_5-CH=C(CO\cdot OH)-CH_2-CO\cdot OH = C_6H_5-CH=C(CH_3)-CO\cdot OH + CO_2$$

Isophenylcrotonsäure

und

$$C_6H_5-CHO + \begin{matrix} CH_3-CH_2-CO \\ CH_3-CH_2-CO \end{matrix} > O = C_6H_5-CH=CH-CH_2-CO\cdot OH + CH_3-CH_2-CO\cdot OH$$

Phenylcrotonsäure

In die Zeit dieser Veröffentlichungen Perkin's fielen auch die interessanten Arbeiten Fittig's über die Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen aus den Bromwasserstoffadditionsprodukten ungesättigter Säuren von bestimmter Constitution beim Kochen mit Wasser oder mit kohlensaurem Natrium.

Gestützt auf die bei der Bromhydrozimmtsäure und anderen Säuren von bekannter Constitution gemachten Erfahrungen, nahm Fittig an, dass die Abspaltung von Kohlensäure unter Bildung eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes nur bei den Additionsprodukten solcher ungesättigter Säuren stattfinde, welche — um unsere heutige Ausdrucksweise zu gebrauchen — die doppelte Bindung in der $\alpha\beta$-Stellung haben.

Da nun Perkin, gleich nachdem ihm die einfache Bildungsweise von Styrol aus Fittig's Bromhydrozimmt-

[1] Ann. *195*,131.

säure bekannt geworden war, diese Reaktion mit gleichem Erfolge auch bei seinen synthetisch dargestellten Homologen der Zimmtsäure ausgeführt hatte, so folgerte Fittig, dass die von Perkin für diese Säuren aufgestellten Formeln nicht richtig sein konnten. Es musste Perkin's «Phenylcrotonsäure» (aus Benzaldehyd, Propionsäureanhydrid und propionsaurem Natrium) der Zimmtsäure analog, nämlich:

$$C_6H_5—CH = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}—COOH$$

constituirt sein und nicht wie Perkin annahm $C_6H_5 — CH = CH — CH_2 — COOH$. Letztere Constitutionsformel konnte infolgedessen nur der Perkin'schen «Isophenylcrotonsäure» (aus Benzaldehyd, Bernsteinsäureanhydrid und bernsteinsaurem Natrium) zukommen.

Für die Richtigkeit der letzteren Behauptung erbrachten sowohl Conrad und Bischoff[1] als auch Fittig und Jayne[2] selbst weitere Beweise. Das von den letzteren dargestellte Hydrobromid der «Isophenylcrotonsäure» gab, wie erwartet, beim Kochen mit Wasser keinen Kohlenwasserstoff, sondern ein Lacton, ganz abweichend von den Hydrobromiden der $\alpha\beta$-Säuren.

Die von Fittig und Jayne[2] zum Zwecke der Gewinnung von «Isophenylcrotonsäure» ausgeführte Condensation von Benzaldehyd mit Bernsteinsäureanhydrid und bernsteinsaurem Natrium hatte indessen noch ein weiteres, wichtiges Ergebniss gehabt, ein Ergebniss, welches auf einmal ein ganz neues Licht warf auf den bei der Perkin'schen Reaktion sich abspielenden Process.

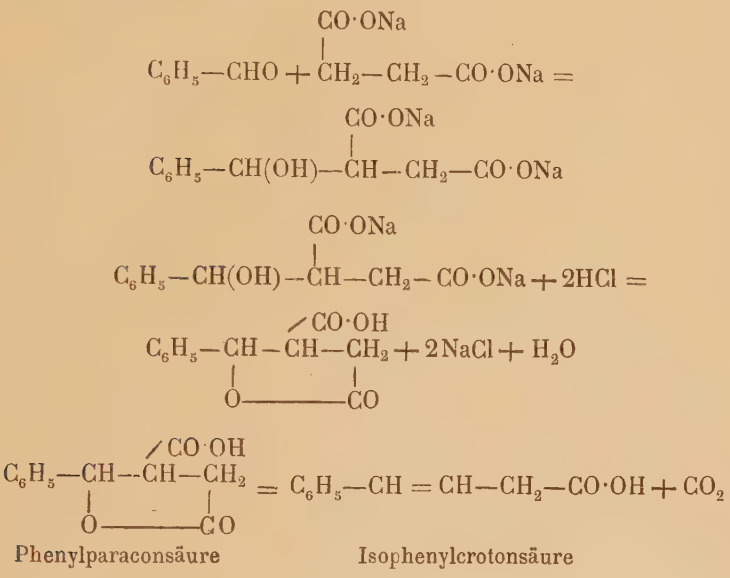
Bei Innehaltung einer niedrigen Temperatur während

[1] Ann. *193*,314 und Ann. *204*,189. Vergl. dazu auch Baeyer und Jackson, Ber. *XIII*,115.

[2] Ann. *216* (1883) 103.

der Condensation, erhielten nämlich Fittig und Jayne gar keine Isophenylcrotonsäure, da diese nur ein durch höhere Temperatur veranlasstes Zersetzungsprodukt der zuerst gebildeten Phenylparaconsäure war.

Der Reaktionsverlauf war folgender:



Phenylparaconsäure — Isophenylcrotonsäure

Von grossem Interesse war die bei diesen Versuchen zugleich gemachte Beobachtung, dass das Bernsteinsäureanhydrid nicht nur nicht erforderlich war, sondern mit demselben, ja noch besserem Erfolge durch Essigsäureanhydrid ersetzt werden konnte.

Unter Zusammenfassung aller der beobachteten Thatsachen, zog daher Fittig den allgemeinen Schluss, dass

1) *Die Condensation zwischen dem Aldehyd und dem vorhandenen Natriumsalz erfolgt, nicht aber, wie bisher angenommen, zwischen dem Aldehyd und dem verwandten Säureanhydrid,*

und dass

2) *der primäre Vorgang der ist, dass sich Aldehyd und Natriumsalz nach Art der Aldolbildung ohne Abspaltung von Wasser addieren zu einem Molekül Oxysäure.*

Die von Fittig und seinen Schülern in der Folgezeit ausgeführten Untersuchungen bewiesen zur Genüge die Richtigkeit dieser Annahmen.

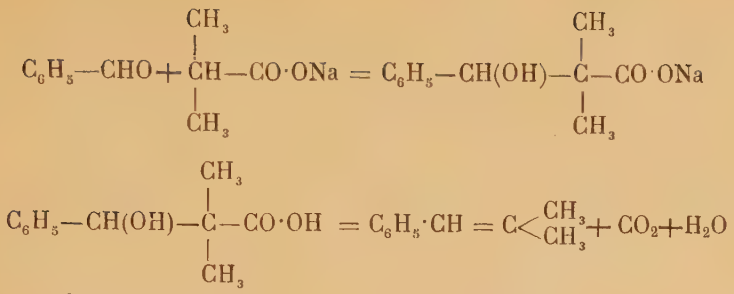
Der schärfste Beweis dafür, dass die Aldehyde auch mit einbasischen Säuren nach Art des Aldols zusammentreten, wurde wohl durch die von Fittig und Jayne begonnenen, von Ott[1] dann weiter ausgearbeiteten Condensationsversuche mit Benzaldehyd, isobuttersaurem Natrium und Essigsäureanhydrid geliefert.

In diesem Falle war ja die Bildung einer Säure ganz ausgeschlossen, wenn die Condensation nur mit dem mit dem Carboxyl verbundenen Kohlenstoffatom möglich war und zugleich von einer Abspaltung von Wasser begleitet sein musste. In der That hatte Perkin[2] durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Isobuttersäureanhydrid und isobuttersaurem Natrium nur β-Butenylbenzol bekommen, allein Fittig, Jayne und Ott zeigten dass Perkin auch hier nur einen secundär gebildeten Körper unter den Händen gehabt hatte.

Das eigentliche Reactionsprodukt ist die Phenyloxypivalinsäure, welche durch direktes Zusammentreten des Benzaldehydes mit dem isobuttersauren Natrium entsteht und erst bei höherer Temperatur zerfällt in Kohlensäure, Wasser und β-Butenylbenzol.

[1] Ann. *216*,103 und Ann. *227*,61.

[2] J. of the Chem. Soc. (*1879*) 136.



Phenyloxypivalinsäure β-Butenylbenzol

Entgegen den Angaben Perkin's, welcher aus Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid stets nur Zimmtsäure erhalten hatte, einerlei ob essigsaures, buttersaures oder baldriansaures Natrium zugesetzt worden war, konnten ferner Fittig und Slocum[1] im Verlaufe ihrer Untersuchungen feststellen, dass bei niedriger Temperatur stets nur diejenigen Säuren erhalten werden, deren Bildung sich aus der Addition des Aldehydes an das Natriumsalz ergiebt. Ein Gemisch von Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und buttersaurem Natrium gab beim Erhitzen auf 100° sehr beträchtliche Mengen von Phenylangelikasäure, aber keine Spur von Zimmtsäure. Auch hier konnte demnach die Reaktion nur mit dem Natriumsalz und durchaus nicht mit dem Anhydrid stattgefunden haben. Für die Natur des Endproduktes ist es zudem ganz gleichgültig, ob man Essigsäureanhydrid oder eines seiner Homologen anwendet, denn alle dienen bei der Reaktion ausschliesslich als wasserentziehende Mittel. Die Bildung der Zimmtsäure bei den Perkin'schen Versuchen liess sich nur durch die Annahme erklären, dass das Benzaldehyd mit essigsaurem Natrium reagiert hatte, welches bei der hohen Temperatur aus dem vorhandenen Natriumsalze durch Wechselwirkung mit Essigsäureanhydrid entstanden war. In der That genügte

[1] Ann. 227,53.

ein stärkeres Erhitzen des genannten Gemisches, um sofort das Entstehen von Zimmtsäure zu veranlassen.

Sobald aber die Möglichkeit einer Umsetzung zwischen dem vorhandenen Anhydrid und dem Natriumsalz zugegeben war, war es auch gar nicht ausgeschlossen, dass die Umsetzung in anderen Fällen schon bei niedrigerer Temperatur vor sich ging. Es musste dann ganz den Anschein gewinnen, als ob das Natriumsalz bei der Condensation in Reaktion getreten sei, während in Wirklichkeit die Addition des Aldehydes an das durch Umsetzung entstandene neue Anhydrid erfolgte.

Tiemann[1] glaubte daher die allgemeine Gültigkeit der Fittig'schen ersten Schlussfolgerungen, dass die Aldehyde sich nur an Natriumsalze, nicht aber an Säureanhydride zu Säuren addieren, bezweifeln zu müssen.

Indessen hatte Fittig[2] bereits ähnliche Ueberlegungen angestellt und Herrn Ch. Stuart veranlasst, doch auch die Natriumsalze solcher Säuren in Reaktion zu bringen, welche überhaupt keine Anhydride zu bilden vermögen, bei denen somit eine Umsetzung im obigen Sinne ausgeschlossen war.

Der Erfolg der von Fittig und Stuart[3] mit malonsaurem und isobernsteinsaurem Natrium ausgeführten Condensationen beseitigte auch die letzte Unsicherheit bezüglich des Reaktionsverlaufes bei der Perkin'schen Reaktion. Es wurde durch das Experiment mit Bestimmtheit erwiesen, dass die Condensation in der That nur zwischen dem Aldehyd und dem Natriumsalz erfolgte, wie Fittig gleich anfangs angenommen hatte.

Benzaldehyd, malonsaures Natrium und Essigsäure-

[1] Ann. *216*,115.

[2] Ber. *XV*,2001.

[3] Ber. *XVI*,1436 und J. of. the Chem. Soc. (1883) *43*.403.

anhydrid gaben schon bei gewöhnlicher Temperatur nur Zimmtsäure und Kohlensäure.

Da aber unter diesen Umständen das Essigsäureanhydrid auf Benzaldehyd bei Gegenwart von essigsaurem Natrium überhaupt nicht einwirkt, so konnte die Zimmtsäure nur aus malonsaurem Natrium und Benzaldehyd entstanden sein unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlensäure :

$$\text{I.}\quad C_6H_5{-}CHO + CH_2{<}\begin{matrix}CO\cdot ONa\\CO\cdot ONa\end{matrix} + \begin{matrix}CH_3{-}CO\\CH_3{-}CO\end{matrix}{>}O =$$

$$\underset{\text{Benzalmalonsäure}}{C_6H_5{-}CH{=}C{<}\begin{matrix}CO\cdot OH\\CO\cdot OH\end{matrix}} + 2CH_3{-}CO\cdot ONa$$

und

$$\text{II.}\quad \underset{\text{Benzalmalonsäure}}{C_6H_5{-}CH{=}C{<}\begin{matrix}CO\cdot OH\\CO\ OH\end{matrix}} = \underset{\text{Zimmtsäure}}{C_6H_5{-}CH = CH{-}CO\cdot OH} + CO$$

Eine schöne Bestätigung fand diese Ansicht in der Entdeckung Stuart's, dass es in der That gelingt das primäre Reaktionsprodukt, die Benzalmalonsäure, zu isolieren, wenn man — ebenfalls bei gewöhnlicher Temperatur — statt des Essigsäureanhydrides Eisessig anwendet[1].

Aehnliche Verhältnisse traten auch beim Zusammengeben von Benzaldehyd, isobernsteinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid auf; es wurde glatt als einziges Reaktionsprodukt unter Abspaltung von Kohlensäure Phenylcrotonsäure erhalten :

$$C_6H_5{-}CHO + \begin{matrix}CH_3\\|\\CH{<}\begin{matrix}CO\cdot ONa\\CO\cdot ONa\end{matrix}\end{matrix} + \begin{matrix}CH_3{-}CO\\CH_3{-}CO\end{matrix}{>}O =$$

$$\underset{\text{Phenylcrotonsäure}}{C_6H_5{-}CH = \overset{\overset{CH_3}{|}}{C}{-}CO\cdot OH} + 2CH_3{-}CO\cdot ONa$$

Beim Versuche auch hier Eisessig statt Essigsäure-

[1] Vergl. auch Claisen u. Crismer. Ber. *XIV*,348 und Ann. *218*,130.

anhydrid zu verwenden, zeigte es sich, dass bei gewöhnlicher Temperatur keine Reaktion eintrat, beim Erwärmen auf 100° aber sich Phenylcrotonsäure bildete, indem bei 100° ein Gemisch von isobernsteinsaurem Natrium und Eisessig schon in Kohlensäure und propionsaures Natrium zerfällt. Durch Erhitzen von propionsaurem Natrium, Benzaldehyd und Eisessig auf 180°, gelang es Stuart, wie erwartet, ebenfalls Phenylcrotonsäure zu gewinnen.[1]

Angeregt durch alle diese schönen Erfolge, liess es sich Fittig fortab angelegen sein, die Reaktion auch auf anderen Gebieten fruchtbringend zu verwerten.

Zunächst wurden die Aldehyde der aliphatischen Reihe zu den Condensationen herangezogen.

Fittig und Schneegans[2] konnten feststellen, dass diese Aldehyde genau ebenso reagieren wie die der aromatischen Reihe und eröffneten dadurch ein neues, weites Arbeitsfeld. Durch die Verwendung der verschiedenartigsten Aldehyde mit den Natriumsalzen verschiedener ein- und zweibasischer Säuren, stellten Fittig und seine Schüler bald eine ganze Reihe interessanter neuer Säuren dar.

Mit Recht konnte daher ersterer im Jahre 1889[3] einen Cyclus von unter seiner Directive ausgeführten Arbeiten mit den Worten einleiten: «..., die obige Reaktion ist eine Fundgrube von neuen interessanten Thatsachen und eines der wichtigsten Hülfsmittel zur synthetischen Gewinnung von Lactonsäuren, Lactonen und ungesättigten ein- und zweibasischen Säuren von bestimmter, durch ihre Bildungsweise gegebener Constitution.»

[1] Ber. *XVI*,1436.

[2] Ann. *227*,79.

[3] Ann. *255*,2..

Dass die «Fundgrube» auch heute noch nicht erschöpft ist, beweisen die noch in letzter Zeit im hiesigen Laboratorium gemachten schönen Entdeckungen[1].

Bei der Condensation verschiedener Aldehyde mit dem Natriumsalz der gewöhnlichen Brenzweinsäure[2] waren infolge der unsymmetrischen Constitution der Brenzweinsäure jedesmal gleich zwei isomere Lactonsäuren entstanden, welche in ihrem Verhalten eine Reihe von besonderen Eigentümlichkeiten aufwiesen gegenüber den anderen Paraconsäuren.

Auf Veranlassung von Herrn Professor Fittig unternahm ich es daher auch die normale Brenzweinsäure, die Glutarsäure, auf ihr Verhalten bei der Condensation mit Aldehyden zu untersuchen. Als Aldehyd wurde der am leichtesten zugängliche Valeraldehyd gewählt.

Während nun im Allgemeinen die Ausbeuten bei der Synthese nach der Perkin-Fittig'schen Methode stets befriedigende gewesen waren, war die Ausbeute hier auffallend schlecht. Ebenso schlecht ist sie auch bei der Condensation von Benzaldehyd mit glutarsaurem Natrium, wie ein von Herrn Rödel zugleich ausgeführter Parallelversuch bewies.

Es entstanden harzige, unkrystallisierbare Nebenprodukte, wenngleich nicht in grosser Menge. Der Aldehyd polymerisierte sich grösstenteils bei dem erforderlichen langen Erhitzen oder ging durch Oxydation in Valeriansäure über. Etwa 70 % der angewandten Glutarsäure wurden stets wiedergewonnen. Ausser einer geringen Quantität einer neuen Säure konnten niemals weitere Reaktionsprodukte mit Bestimmtheit nachgewiesen werden. Die neue

[1] Vergl. u. a. Brooke, Inauguraldissertation, Strassburg 1894.

[2] Ann. *255*, 108, 126. — Ann. *257*, 285.

Säure erwies sich als eine ungesättigte zweibasische Säure und wurde als « *Isovaleralglutarsäure* » bezeichnet. Ihre Entstehung findet ihren Ausdruck in der folgenden Gleichung :

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CH-CH_2-C(H)=O + H_2C(CO\cdot OH)-CH_2-CH_2-CO\cdot OH =$$

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CH-CH_2-CH=C(CO\cdot OH)-CH_2-CH_2-CO\cdot OH$$

Isovaleralglutarsäure

Trotz Innehaltung der verschiedensten Temperaturen und sonstigen Versuchsbedingungen gelang es nie die mit dieser Säure isomere Lactonsäure oder gar die zugehörige Oxysäure zu erhalten.

Angesichts der Schwierigkeiten, welche bei dem immerhin hohen Preis der Ausgangsmaterialien und der schlechten Ausbeute einem eingehenden Studium des Reaktionsproduktes sich entgegenstellten, war es nicht unerwünscht noch eine weitere synthetische Darstellungsmethode der Isovaleralglutarsäure zu finden.

Nach mancherlei Misserfolgen mit anderen Condensationsmitteln, erwies sich endlich das alkoholfreie Natriumäthylat, oder sogar noch einfacher und bequemer das metallische Natrium zur Hervorrufung der Condensation geeignet.

Schon Claisen hatte dieses Agens angewandt und zwar ursprünglich wegen seiner « Alkohol entziehenden Eigenschaften » zur Condensation von Aldehyden [1] und Ketonen [2] mit Säureestern unter Austritt von Alkohol, entsprechend dem Schema :

[1] Ber. XX, 1, 655, Ber. XX, 2078.

[2] Ber. XIV, 1459.

$$R-CO-\boxed{\begin{matrix}OC_2H_5\\+H\end{matrix}}CH_2-CO-CH_3 =$$

$$R-CO-CH_2-CO-CH_3+C_2H_5\cdot OH$$

Später fand er dann, dass auch mit Alkohol verdünntes Natriumäthylat so wirke und zwar unter Umständen, wo von einer Entziehung von Alkohol nicht die Rede sein konnte, nämlich bei der Condensation von Ketonen mit Aldehyden [1].

W. Wislicenus [2] und auch Piutti [3] benutzten dieselbe Methode, um Gemische zweier Säureester in ähnlicher Weise zu condensieren. Die Auffindung einer krystallisierten, intermediären Natriumverbindung gelegentlich der Condensation von Essigäther mit Oxalsäurediäthylester durch W. Wislicenus ermöglichte in willkommener Weise einen näheren Einblick in den Verlauf der Reaktion.

Im Jahre 1890 gelang Claisen [4] die synthetische Darstellung von Zimmtsäureester aus Benzaldehyd und Essigäther mittelst Natrium oder Natriumäthylat, doch scheint er seine Entdeckung nicht weiter verfolgt zu haben.

Die im Nachstehenden beschriebene Condensation von Isovaleraldehyd mit Glutarsäureester zeigt, dass die Reaktion auch mit den Estern zweibasischer Säuren vor sich geht und dabei zu recht interessanten Ergebnissen führt.

Neben der erwarteten Isovaleralglutarsäure vermochte ich nämlich noch eine andere, gut krystallisierende Säure

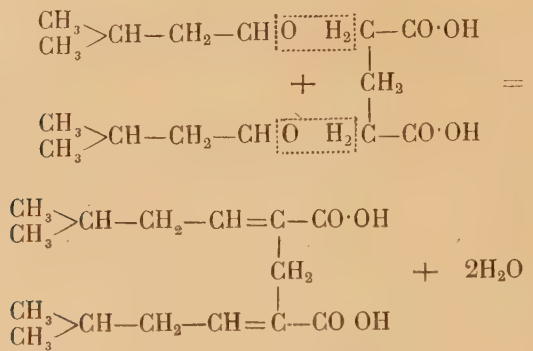
[1] Ber. XXI,1144. Ber. XXII,533.

[2] Ber. XIX,3225. Ber. XX, 589, 2931. Ann. *246*,306.

[3] Ber. XX,537.

[4] Ber. XXIII, 976.

zu isolieren, deren theoretische Bildungsweise durch folgende Gleichung wiedergegeben wird :



sym. Diisovaleralglutarsäure

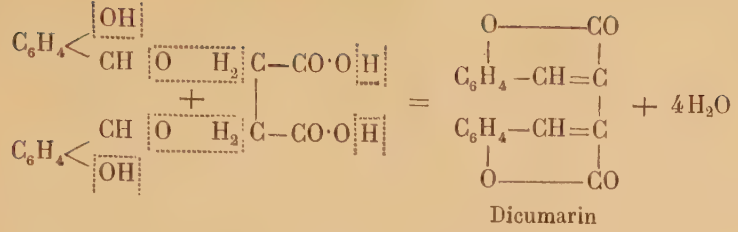
Diese Säure, die «*symmetrische Diisovaleralglutarsäure*» ist zugleich die erste Säure, welche durch Condensation eines Moleküles einer zweibasischen Säure mit zwei Molekülen eines einfachen aliphatischen Aldehydes gewonnen worden ist.

Frühere Bemühungen zu solchen Säuren nach der Perkin-Fittig'schen Methode zu gelangen sind stets resultatlos verlaufen[1], vermutlich infolge der Unbeständigkeit dieser hochmolekularen Säuren bei den dort nötigen Versuchsbedingungen.

Erwähnt seien indessen bei dieser Gelegenheit folgende 2 Fälle, wo bei der Condensation gewisser aromatischer Aldehyde mit bernsteinsaurem Natrium vermittelst Essigsäureanhydrid ähnliche Vorgänge beobachtet worden sind. Bei Anwendung von Ortho-Oxybenzaldehyd erhielten seinerzeit Fittig und Dyson[2] ein neutrales Doppellacton, das *Dicumarin* :

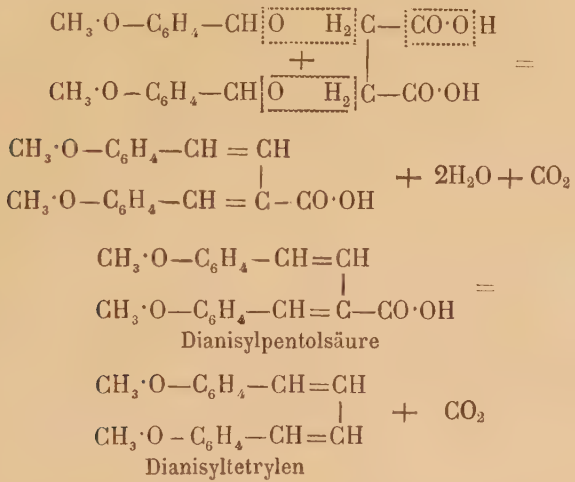
[1] Ann. *255* (1889) 7.

[2] Ber. XX, Ref. 172 u. Ann. *255*,275.



Dicumarin

Fittig und Politis[1] bei Anwendung von Anisaldehyd als Endprodukt der Reaktion einen ungesättigten Kohlenwasserstoff, das *Dianisyltetrylen*:



Dianisylpentolsäure

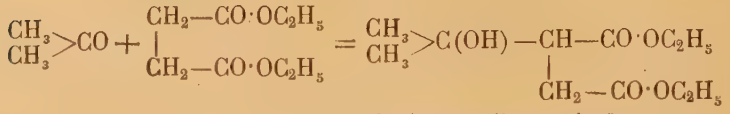
Dianisyltetrylen

Möglicherweise stehen hiermit auch die von Stobbe[2] kürzlich bei der Condensation von Aceton mit Bernsteinsäureester — ebenfalls unter Anwendung des Claisen'schen Condensationsmittels — gemachten Beobachtungen im Zusammenhang. Auch Stobbe giebt an, neben der Teraconsäure noch weitere Säuren erhalten zu haben, ist aber eher geneigt in denselben bei der Reaktion entstandene Zwischen-

[1] Ann. *255*,293.

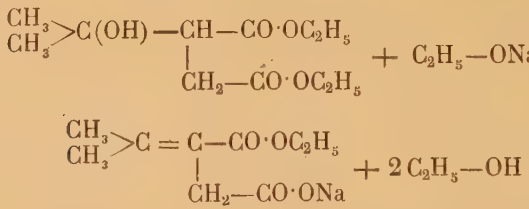
[2] Ber. *XXVI*,2312.

produkte, etwa Terebinsäure oder Oxyisopropylbernsteinsäure zu suchen, indem er sich den Reaktionsverlauf wie bei den Perkin-Fittig'schen Condensationen denkt:



Oxyisopropylbernsteinsäureester

woraus dann unter dem Einflusse des Natriumäthylates das estersaure Natriumsalz der Teraconsäure entstünde[1]:



Leider steht zur Zeit eine nähere Charakterisierung der Stobbe'schen Säuren noch aus.

[1] Vergl. hierzu Ann. 220,254 und Ann. 226,363.

Experimenteller Teil.

I. Abschnitt.

Einwirkung von Isovaleraldehyd auf glutarsaures Natrium bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid.

Die als Ausgangsmaterial erforderliche Glutarsäure wurde dargestellt nach den Angaben von Auger[1] durch Eintropfenlassen einer möglichst concentrierten wässerigen Cyankaliumlösung in eine am Rückflusskühler siedende Lösung von Trimethylenbromür im zweiundeinhalbfachen Gewicht absoluten Alkohols. Nach weiterem zweistündigen Kochen wird vom abgeschiedenen Bromkalium abgesaugt, und die ablaufende Flüssigkeit bei vermindertem Druck so weit abdestilliert, als dies ohne zu starkes Spritzen angängig ist. Zu der das Trimethylencyanid enthaltenden, möglichst von Alkohol befreiten Salzmasse gibt man dann am besten soviel concentrierte Salzsäure, dass ein dünner Brei entsteht, sättigt in der Kälte mit Salzsäuregas und lässt das Gemisch einige Tage stehen. Zur Erzielung einer guten Ausbeute wurde es für wesentlich befunden, den Kolbeninhalt noch 1—2 Stunden unter weiterem Einleiten von Salzsäuregas im Dampfbade zu erhitzen, erkalten zu lassen und vom ausgeschiedenen Salmiak abzusaugen. Nachdem das Filtrat im

[1] Ann. Chim. Phys. [6] XXII, 22, 1891.

Oelbade bei 100°—110° unter stark vermindertem Druck von Salzsäure völlig befreit worden ist, erhält man leicht den grössten Teil der vorhandenen Glutarsäure durch Ausziehen der trockenen Salzmasse mit Aether. Nach Zusatz von Salzsäure und erneutem Ausziehen mit Aether, können auch die letzten Mengen von Glutarsäure noch gewonnen werden.

Durch Ausfällen einer Lösung der trocknen Säure in Aether mit Lygroin erhält man zackige, spiessige Krystalle, welche nach dem Krystallisieren aus heissem Chloroform oder Aceton völlig rein sind. Die Säure stellt dann lange, dicke Prismen oder Nadeln dar und zeigt den Schmelzpunkt 97°.

Beim Verfahren nach der angegebenen Art und Weise betrug die Ausbeute stets 94 % der theoretischen.

Die von Auger (*l. c.*) empfohlene Reinigung der Säure durch Destillation im Vacuum ist stets von nicht unwesentlichen Verlusten begleitet, jedoch ist die so erhaltene Säure sofort ganz rein.

Zur Condensation wurde ein Gemisch von frisch destilliertem Isovaleraldehyd mit Essigsäureanhydrid und bei 140° scharf getrocknetem glutarsaurem Natrium in molekularen Mengen in Portionen von 40 gr. Gesammtgewicht in kleinen Rundkölbchen während 100 Stunden am Rückflusskühler im Paraffinbade auf 150° erhitzt, unter sorgfältiger Abhaltung von Feuchtigkeit. Anfangs wurde stets eine Kohlensäureentwickelung beobachtet.

Die angegebene Temperatur und Zeitdauer dürften wohl die besten Bedingungen sein zur Darstellung der durch die Condensation entstehenden neuen Säure. Durch längeres Erhitzen wird die Ausbeute nicht grösser, bei kürzerem Erhitzen ist sie geringer. Durch Einschliessen in Röhren und eintägiges Erhitzen auf 180° erhält man eine weit

dunkler als sonst gefärbte Masse, welche aber fast keine neue Säure enthält.

Unter 100° findet überhaupt keine Reaktion statt, bei etwa 100° ist dieselbe nur sehr langsam.

Das bei 150° erhaltene Reaktionsprodukt war immer eine feste, leicht bräunliche, stark nach Aldehyd und Valeriansäure riechende Masse.

Dieselbe wurde in heissem Wasser gelöst, und die mit Wasserdampf flüchtigen Körper (polymerisirtes Aldehyd, Valeriansäure und Essigsäure) im Dampfstrome möglichst abgetrieben. Extrahiert man die erkaltete Flüssigkeit mit Aether, so geht neben dem gesammten Reaktionsprodukt auch eine nicht unbeträchtliche Menge von Glutarsäure, welche durch die viele Essigsäure aus ihrem Natriumsalz frei gemacht worden ist, in den Aether über. Aus der verbleibenden Lösung wurde die darin enthaltene Glutarsäure stets wiedergewonnen, gereinigt und als Natriumsalz aufs neue zur Condensation verwendet.

Der ätherische Auszug wurde, nach dem Verjagen der Essigsäure durch fleissiges Umrühren auf dem Wasserbade, wieder in Aether gelöst und ihm durch tüchtiges Schütteln mit überschüssiger Natriumcarbonatlösung die enthaltenen Säuren entzogen.

Beim Verdampfen des Aethers verbleibt eine braune, schmierige, neutral reagierende Masse. Durch Behandeln mit Barythydrat gelingt es, derselben noch eine geringe Menge von Glutarsäure neben einer Spur der neuen Säure zu entziehen. Der grösste Teil verbleibt indessen als eine unangenehm riechende Schmiere, die nicht weiter untersucht wurde.

Die Lösung der Säuren in Natriumcarbonat wurde durch öfteres Ausschütteln mit Aether zunächst von geringen Mengen gelöster, neutraler Körper befreit, dann die Säuren wieder isoliert. Dieselben bilden einen braunen, weichen Klumpen, der durch anhaltendes Behandeln mit Wasser-

dampf zuerst völlig von Valeriansäure befreit werden muss, ehe die weitere Verarbeitung erfolgen kann.

Eine Trennung der Säuren durch die Baryum- oder Calciumsalze gelingt nur sehr schwer.

Am besten verfährt man in folgender Weise:

Das nach der Behandlung mit Wasserdampf verbleibende, völlig von Valeriansäure befreite Gemenge von Glutarsäure, neuer Säure und Harz kocht man so lange mit Wasser aus, als die Filtrate noch saure Reaktion zeigen. Nach angemessener Concentration der letzteren scheidet sich die neue Säure teils als gelbe, krümelige Masse, teils als Oel aus, welches jedoch nach einiger Zeit ebenfalls fest wird, wenn es unter Wasser mit krystallisierter Säure zusammengebracht wird.

Die einmal fest gewordene Säure krystallisiert man am besten so um, dass man zu derselben so lange etwa 70° heisses Wasser zugiesst und umschüttelt bis der grösste Teil gelöst ist, dann von der öligen Abscheidung abgiesst und in die beim Abkühlen milchig werdende Flüssigkeit einen Krystallsplitter einwirft, ehe eine Abscheidung irgend welcher Art erfolgt ist. Anderenfalls scheidet sich die noch unreine Säure als weisses, zähes Oel ab, welches von mehr oder minder festen Partikelchen durchsetzt ist. Auch durch zu rasches Abkühlen wird diese Erscheinung hervorgerufen.

Bei richtiger Behandlung indessen krystallisiert die Säure in farblosen, dünnen Blättchen, welche nach nachmaligem Umkrystallisieren aus Wasser völlig rein sind und bei 75° schmelzen. Beim Absaugen gehen dieselben auf dem Filter zu einer prachtvoll atlasglänzenden, den Paraconsäuren auffallend ähnlichen Masse zusammen. Beim langsamen Verdunstenlassen der kalten, wässerigen Lösung der Säure im Exsiccator erhält man dieselben Blättchen nur sind sie glasglänzender und zu sternförmigen Gruppen vereint.

Heisses Wasser löst die Säure ziemlich leicht, kaltes nur wenig. Lygroïn, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff lösen die Säure schon in der Kälte in nicht unbeträchtlicher Menge, leichter aber in der Wärme. Beim langsamen Diffundierenlassen von Lygroïn in eine unten befindliche Lösung der Säure in Aether, scheidet sich letztere in feinen, farblosen Nädelchen ab.

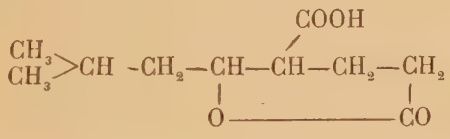
Die Ausbeute an reiner, neuer Säure überstieg trotz aller Sorgfalt niemals 0,8 % der Theorie (2 % auf den Aldehyd bezogen).

Die aus Wasser krystallisierte und im Vacuum bis zum constanten Gewicht getrocknete Säure gab bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

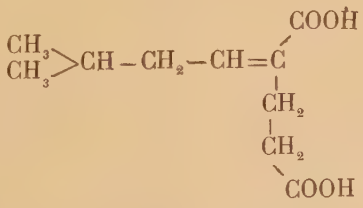
I. 0,1965 gr. Substanz ergaben 0,4329 CO_2 und 0,1521 H_2O
II. 0,2374 gr. » » 0,5227 CO_2 und 0,1754 H_2O

		% C	% H
Berechnet für $C_{10}H_{16}O_4$:		60,00	8,00
Gefunden:	I.	60,08	8,60
	II.	60,05	8,28

Diesen Ergebnissen zufolge konnte sowohl eine einbasische Lactonsäure von der Formel:



vorliegen, als auch die zweibasische, isomere, ungesättigte Säure von der Formel:



Der Metallgehalt der Salze, sowie das Verhalten der

Säure gegen Halogen und gegen Halogenwasserstoff bewies, dass das letztere der Fall war. Die Säure ist demnach als **Isovaleralglutarsäure** zu bezeichnen.

Baryumsalz.

Die reine Säure wurde in etwa 70° warmem Wasser gelöst, die Lösung abgekühlt, mit einer genügenden Quantität fein geschlämmten kohlensauren Baryums versetzt und bis zur neutralen Reaktion geschüttelt.

Nach dem Eindampfen des Filtrates auf dem Wasserbade bis zur Salzhautbildung wurde erkalten gelassen. Eine Abscheidung trat nicht ein; im Gegenteil, die Salzhaut ging wieder in Lösung. Es was also offenbar das Salz in der Kälte leichter löslich als in der Wärme. Zur Bestätigung dieser Eigenschaft wurde eine Probe der Lösung des Salzes im Vacuum bis zur beginnenden Abscheidung verdunstet, in ein Reagensrohr filtriert, und das verkorkte Rohr in siedendes Wasser getaucht. Sofort trat in frappanter Weise eine reichliche Fällung von schweren, sandigen Salzkörnchen auf, die beim Erkalten nur langsam aber völlig wieder in Lösung gingen. Das sämmtliche in der Hitze abgeschiedene Salz wurde nochmals in kaltem Wasser gelöst und durch Eindampfen auf dem Wasserbade abermals gefällt. Die entstandenen kleinen, glänzenden Blättchen wurden während 24 Stunden an der Luft getrocknet und dann analysiert.

I. 0,2584 gr. lufttrocknen Salzes verloren bis 150° 0,0067 gr. H_2O, bis 175° nochmals 0,0059 gr. H_2O und die zurückgebliebenen 0,2458 gr. trocknen Salzes gaben 0,1702 gr. $BaSO_4$.

II. 0,3284 gr. lufttrocknen Salzes verloren bis 150° 0,0078 gr. bis 175° nochmals 0,0081 gr. H_2O und die zurückgebliebenen 0,3125 gr. trocknen Salzes gaben 0,2166 gr. $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{10}H_{14}O_4Ba$: 40,88 % Ba
Gefunden (Salz trocken bei 175°): I. 40,71 % Ba
II. 40,75 % Ba

Berechnet für $C_{10}H_{14}O_4Ba + {}^1/_2 H_2O$: 39,82 % Ba, 2,61 % H_2O
Gefunden (Salz trocken bei 150°): I. 39,78 » , 2,63 »
II. 39,72 » , 2,38 »

Berechnet für $C_{10}H_{14}O_4Ba + 1H_2O$: 38,81 % Ba, 5,39 % H_2O
Gefunden (lufttrocknes Salz): I. 38,73 » , 4,87 »
II. 38,78 » , 4,84 »

Das isovaleralglutarsaure Baryum scheidet sich demnach beim Erwärmen der Lösung mit einem Molekül Krystallwasser ab, welches es zur Hälfte bei 150°, ganz erst bei 175° abgibt.

Calciumsalz.

Das Calciumsalz wurde in ganz gleicher Weise wie das Baryumsalz bereitet. Beim Eindampfen der filtrierten Lösung auf dem Wasserbade schieden sich feine, glänzende Schüppchen des Salzes ab. Beim Abkühlen löste sich das Ausgefallene wieder völlig auf und wurde durch erneutes Erwärmen des Filtrates abermals abgeschieden. Nach dem Absaugen und Trocknen bestand das Salz aus leichten, glänzenden Flitterchen.

I. 0,2570 gr. lufttrocknen Salzes verloren bis 150° nur 0,0008 gr. an Gewicht, bei 175° aber noch weitere 0,0170 gr. Die verbliebenen 0,2392 gr. Salz gaben 0,1364 gr. $CaSO_4$.

II. 0,2104 gr. lufttrocknen Salzes verloren nach 5 Stunden bei 150° noch nichts an Gewicht, bei 175° betrug die Abnahme 0,0135 gr. Die verbliebenen 0,1967 gr. Salz gaben 0,1120 gr. $CaSO_4$.

Berechnet:			
für $C_{10}H_{14}O_4Ca$:		für $C_{10}H_{14}O_4Ca + H_2O$:	
16,81 % Ca		15,62 % Ca	7,03 % H_2O
Gefunden:		Gefunden:	
(Salz trocken bei 175°)		(Salz lufttrocken)	
I. 16,77 % Ca		I. 15,66 % Ca	6,62 % H_2O
II. 16,75 % Ca		II. 15,67 % Ca	6,42 % H_2O

Das isovaleralglutarsaure Calcium scheidet sich somit in der Hitze mit einem Molekül Krystallwasser ab; dasselbe entweicht noch nicht bei 150°, sondern erst bei 175°.

Das Salz ist in heissem Wasser noch unlöslicher als das entsprechende Baryumsalz und fällt daher bereits in grösserer Verdünnung beim Erwärmen aus. Es übertrifft das Baryumsalz an Schönheit des Aussehens.

Silbersalz.

Die Säure wurde mit Ammoniakwasser genau neutralisiert und mit Silbernitratlösung ausgefällt. Es schied sich ein dicker, weisser, käsiger Niederschlag ab, der abgesaugt und mit heissem Wasser ausgewaschen wurde.

Ein Vorversuch hatte ergeben, dass heisses Wasser weder löste noch schwärzte. Das Salz ist ziemlich lichtbeständig.

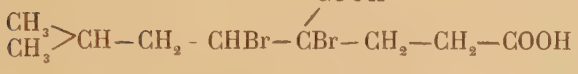
Nach 60stündigem Trocknen des Salzes im Vacuum fand beim weiteren Trocknen bei 60° keine Gewichtsabnahme statt.

I. 0,3241 gr. Silbersalz gaben 0,1693 gr. Ag, 0,3412 gr. CO_2 und 0,1035 gr. H_2O.

II. 0,3076 gr. Silbersalz gaben 0,1607 gr. Ag, 0,3265 gr. CO_2 und 0,1007 gr. H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{14}Ag_2O_4$:	52,17 % Ag	28,99 % C	3,38 % H
Gefunden:	I. 52,24 »	28,71 »	3,55 »
	II. 52,24 »	28,95 »	3,64 »

Dibromid der Isovaleralglutarsäure.



Zu 1 gr in möglichst wenig Schwefelkohlenstoff gelöster Isovaleralglutarsäure wurde unter Abschluss der Feuchtigkeit die berechnete Menge einer 10procentigen Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff tropfenweise zugesetzt. Der Versuch wurde im zerstreuten Licht ausgeführt, und eine Erwärmung vermieden durch Einstellen des Gefässes in Eiswasser. Die Entfärbung trat nur ziemlich langsam ein und war auch nach vierzehnstündigem Stehen noch nicht vollständig. Beim Oeffnen des Gefässes entwich etwas Bromwasserstoff; am Boden hatte sich ein krystallinisches Pulver abgeschieden. Dasselbe wurde abfiltriert, mit Schwefelkohlenstoff nachgewaschen und getrocknet. Sein Schmelzpunkt lag bei 130—132°. Durch fractioniertes Krystallisieren aus Chloroform und Lygroin konnte leicht eine grössere Fraction von Sm. 148° erhalten werden, welche beim abermaligen Umkrystallisieren den Schmelzpunkt nicht mehr änderte. Die so erhaltenen himbeerartig zusammengewachsenen Krystallkörner sind schwer löslich in kaltem Schwefelkohlenstoff, leichter in warmem; beim Stehenlassen einer warm dargestellten verdünnten Lösung des Dibromides in Schwefelkohlenstoff bei starker Winterkälte wurden einmal schöne Krystallblättchen erhalten, welche zu sternförmig-strahligen Gruppen vereint waren. Beim Herausnehmen aus der Mutterlauge zerfielen diese Krystalle sofort zu einem lockeren Pulver, welches bei 148—148 $^1/_2{}^0$ schmolz. Vermutlich hatten dieselben Schwefelkohlenstoff als Krystall-Schwefelkohlenstoff enthalten.

Chloroform löst das Dibromid sehr leicht, Benzol nimmt in der Kälte nur wenig auf, mehr in der Wärme.

Die bei der Darstellung erhaltenen Mutterlaugen des Dibromides gaben beim Verdunsten nur unkrystallisierbare, braune Schmieren; offenbar findet neben der Bromierung zugleich eine weitergehende Zersetzung der Substanz statt. Dem entspricht auch die relativ schlechte Ausbeute, indem bei zweimaliger Darstellung des Dibromides jedesmal nur etwa 40 % der theoretischen Menge an reinem Produkt erhalten wurden.

I. 0,1505 gr. Substanz gaben 0,1580 gr. AgBr
II. 0,3206 gr. » » 0,3338 gr. AgBr

Berechnet für $C_{10}H_{16}O_4Br_2$: 44,44 % Br
Gefunden: I. 44,67 »
II. 44,30 »

Hydrobromid der Isovaleralglutarsäure.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH-CH_2-CHBr-\overset{\overset{COOH}{|}}{CH}-CH_2-CH_2-COOH$$

Die Darstellung des Hydrobromides stiess anfangs auf Schwierigkeiten. Wässerige Bromwasserstoffsäure wirkt nur langsam ein, besonders im Winter; im Sommer geht die Anlagerung von Bromwasserstoff an die Säure etwas rascher vor sich, ist aber selbst nach monatelangem Stehen niemals vollständig, gleichgültig ob viel oder wenig Bromwasserstoffsäure verwendet worden war. Als versuchsweise die Isovaleralglutarsäure mit bei 0° gesättigter, rauchender Bromwasserstoffsäure in einer zugeschmolzenen Röhre im Wasserbad während 4 Stunden erhitzt worden war, war die ganze angewandte Menge der Säure in ein unkrystallisierbares, braunes, aromatisch riechendes Pech übergegangen.

Rasch und leicht gelingt indessen die Darstellung des Hydrobromides, wenn man die Isovaleralglutarsäure mit der achtfachen Gewichtsmenge bei 0° gesättigten Eisessig-Bromwasserstoffes in ein Glasstöpsel-Cylinderchen einschliesst und bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt. Es tritt sofort Lösung ein; nach Verlauf von 4—5 Tagen aber zeigt sich die farblose Flüssigkeit in einen dicken Brei feiner, glänzender Krystallnädelchen verwandelt. Saugt man dieselben auf einem Platinconus ab unter Nachwaschen mit Eiswasser, so schmelzen sie nach dem Trocknen glatt bei 10[illegible]° und erweisen sich bei der Analyse als reines Hydrobromid. Aus dem Filtrat scheiden sich durch das zugegebene Eiswasser bald weitere Mengen des Hydrobromides ab, welche auf Glaswolle abgesaugt werden können und nach einmaligem Krystallisieren aus Aether-Lygroïn ebenfalls den Schmelzpunkt 109° zeigen. Die Ausbeute ist beinahe quantitativ.

Bei der Analyse ergaben 0,2535 gr. Substanz 0,1690 gr. Ag Br.

Berechnet für $C_{10}H_{17}O_4$ Br.:	28,47 % Br
Gefunden:	28,37 % Br

Das Hydrobromid schmilzt bei 109° ohne Zersetzung. In Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol oder Aether ist es leicht löslich, schwer hingegen in Lygroïn oder Schwefelkohlenstoff.

Hat man es mit Gemengen von Hydrobromid mit nicht bromierter Säure zu thun, so löst man am zweckmässigsten in Chloroform und setzt nach und nach Lygroïn zu. Es krystallisieren dann zunächst Körner des schwerer löslichen Hydrobromides aus, und erst bei weiterem Lygroïnzusatz erscheinen mehr oder minder reine Nädelchen von unbromierter Säure.

Verhalten des Hydrobromides der Isovaleralglutarsäure beim Kochen mit Wasser.

3,25 gr. reinen Hydrobromides wurden während acht Stunden mit 100 cm^3 Wasser am Rückflusskühler gekocht. Zunächst schmolz das Hydrobromid zu einem schweren, öligen Tropfen zusammen, der sich am Boden des Kölbchens ansammelte. Nach und nach löste sich derselbe auf, und es bildete sich an der Oberfläche der Flüssigkeit eine farblose, dünne Oelschicht.

Der Kühler wurde nunmehr abwärts gerichtet und im Wasserdampfstrome, unter sorgfältiger Vermeidung des Uebespritzens so lange destilliert, als das Destillat noch sauer reagierte.

I. Der Destillationsrückstand.

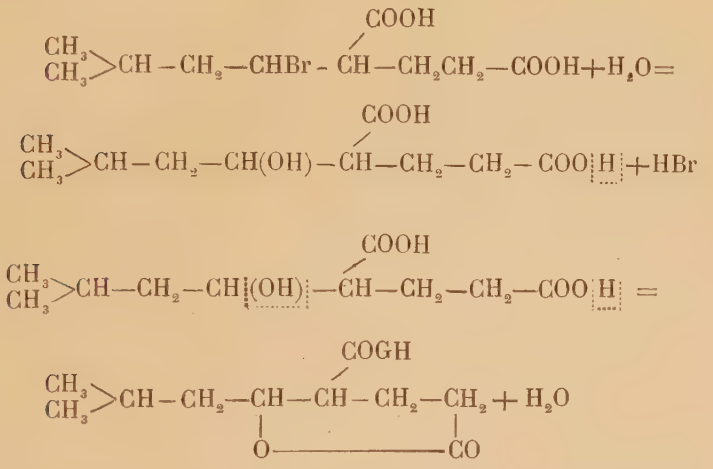
Dem Destillationsrückstand konnte nach angemessener Concentration durch öfteres Ausschütteln mit kleinen Quantitäten Aether eine geringe Menge einer Säure entzogen werden, welche anfangs flüssig war, im Vacuum über Schwefelsäure aber bald fest wurde und sich als ziemlich schwer löslich in Aether erwies. Nachdem durch Waschen mit wenig kaltem Aether geringe Verunreinigungen entfernt worden waren, wurde das farblose Krystallpulver in wenig heissem Aether gelöst. Beim Erkalten schieden sich bald kleine Rosetten prismatischer Kryställchen ab, die besonders an den pyramidenartig zugespitzten Enden schön spiegelnde Flächen mit scharfen Kanten zeigten. Bei der geringen Menge wurde auf eine krystallographische Messung verzichtet, und die gesammte, bei 117 $^1/_2{}^\circ$ scharf schmelzende Substanz zur Elementaranalyse verwandt.

0,1267 gr. ergaben 0,2788 gr. CO_2 und 0,0924 gr. H_2O

Berechnet für $C_{10}H_{16}O_4$:	60 % C	8,00 % H
Gefunden :	60,01 % C	8,10 % H

Die Säure war somit isomer mit der bei 75° schmelzenden Isovaleralglutarsäure.

Möglicherweise lag die isomere Lactonsäure vor, welche man sich folgendermassen entstanden denken könnte:



Leider verhinderte der Mangel an Material die Feststellung der Basicität dieser Säure.

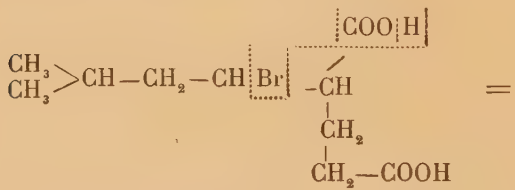
II. Das Destillat.

In der Absicht festzustellen, ob etwa im Destillate neben der übergegangenen Säure auch ein Lacton enthalten sei, wurden einige Tropfen Salzsäure zugegeben, am Rückflusskühler aufgekocht, rasch abgekühlt, mit eiskalter Lösung von kohlensaurem Kalium schwach alkalisch gemacht und sofort mit Aether extrahiert. Es wurde in der That eine

geringe Menge Oel gewonnen, welches nochmals in gleicher Weise behandelt wurde. Da es beim Stehen saure Reaktion annahm und nicht fest wurde, so wurde es mittelst Barythydrat in ein Baryumsalz verwandelt. Dasselbe war gelb und reichte zu einer Analyse leider nicht aus.

Das Hauptprodukt der Einwirkung des siedenden Wassers auf das Hydrobromid war die mit Wasserdampf flüchtige Säure. Vom Lacton befreit, und in reinem Zustande in ein Kältegemisch gebracht, wurde sie nur dickflüssiger, erstarrte aber nicht. Es wurde daher auf eine Analyse der freien Säure verzichtet. Aus der Untersuchung der Salze ergibt sich jedoch mit Sicherheit die Formel $C_9 H_{16} O_2$.

Sie ist demnach aus dem Hydrobromid der Isovaleralglutarsäure entstanden durch Abspaltung von HBr und CO_2, wahrscheinlich nach der Gleichung:



$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH-CH_2-CH(Br)-CH(COOH)-CH_2-CH_2-COOH = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-COOH + HBr + CO_2$$

Mit dieser Formel stimmt auch die Eigenschaft der Säure sich mit einem Molekül Brom zu verbinden überein. Die Säure sei daher als **Isovaleralbuttersäure** bezeichnet.

Calciumsalz.

Die gesammte Menge der Säure wurde mittelst kohlensaurem Calcium in der Kälte in das Calciumsalz verwandelt. Als die Lösung mit dem überschüssigen kohlensauren Calcium über Nacht stehen geblieben war, hatten sich

dünne, lange, seidenglänzende Nadeln gebildet, welche später nicht wieder so schön erhalten werden konnten. Beim Eindampfen der aufgekochten, filtrierten Lösung roch dieselbe fortwährend und bildete schillernde Häutchen, die beim Erkalten wieder langsam in Lösung gingen, beim fortgesetzten Erwärmen aber zu zähen, schwammigen Massen sich zusammenballten. Es wurde daher abfiltriert und im Vacuum über Schwefelsäure weiter verdampft. Die zunächst entstehenden glanzlosen Krusten wurden beim Hinabstossen in die Lösung nach und nach zu confus haarartigen Gebilden, welche bei weiterem Verweilen in der Mutterlauge sich schliesslich in glänzende, schöne Krystallplättchen umwandelten. Dieselben wurden abgesaugt, kalt gewaschen und nach gelindem Abpressen und Liegenlassen an der Luft bei 15° während 1 Stunde sofort analysiert.

0,4739 gr. Salz verloren bei viertägigem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure 0,1506 gr. H_2O, bei 100° noch weitere 0,0020 gr., im Ganzen somit 0,1526 gr. und die zurückgebliebenen 0,3213 gr. trocknen Salzes ergaben 0,1242 gr. $CaSO_4$.

Berechnet für :		Gefunden :
$(C_9H_{15}O_2)_2Ca$:	11,43 % Ca	11,37 % Ca
Berechnet für :		
$(C_9H_{15}O_2)_2 Ca + 9 H_2O$:	7,81 % Ca	32,18 % H_2O
Gefunden :	7,71 % Ca	31,64 % H_2O

Das Salz ist löslich in Alkohol und wird beim Kochen mit Wasser zunächst weich und schmierig, wahrscheinlich durch Uebergehen in den wasserfreien Zustand.

Baryumsalz.

Das Baryumsalz wurde durch Neutralisieren der aus dem Calciumsalz wiedergewonnenen Säure mit Baryumcarbonat in der Kälte dargestellt. Beim Verdunsten der Lösung

im Vacuum wurden ähnlich wie beim Calciumsalz glänzende, feine Blättchen erhalten, welche, nach dem Absaugen, Waschen, Abpressen und Liegenlassen an der Luft während einer Stunde, analysiert wurden.

0,3366 gr. lufttrocknen Salzes verloren bei 100° : 0,0174 gr. H_2O und die verbliebenen 0,3192 gr. Salzes gaben 0,1669 gr. $BaSO_4$.

Berechnet für :	Gefunden :
$(C_9H_{15}O_2)_2Ba$: 30,65 % Ba	30,74 % Ba
Berechnet für:	Gefunden :
$(C_9H_{15}O_2)_2Ba + 1\,^1/_2\ H_2O$: 5,70 % H_2O	5,17 % H_2O

Auch das Baryumsalz wird beim Kochen mit Wasser zähe und schleimig wie das Calciumsalz. Wurde die im Vaccum stark concentrierte Lösung des Baryumsalzes in ein Röhrchen filtriert, und dieses verstopft in siedendes Wasser getaucht, so trat momentan eine reichliche Abscheidung von festen Salzpartikeln ein, die aber binnen weniger Augenblicke sich in die bekannte weiche Masse umwandelten.

Silbersalz.

Das Silbersalz wurde dargestellt durch Fällen der Lösung des Baryumsalzes mit Silbernitrat. Es bildet einen dicken, weissen, käsigen Niederschlag, welcher abgesaugt und kalt gewaschen wurde. Heisses Wasser löst nur sehr geringe Mengen des Salzes, bewirkt aber rasch eine Bräunung desselben. Trocken ist das Salz ziemlich lichtbeständig.

0,2394 gr. des Silbersalzes, im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, ergaben : 0,0986 gr. Ag, 0,1234 gr. H_2O und 0,3600 CO_2.

Berechnet für $C_9H_{15}O_2Ag$:	41,06 % Ag,	41,06 % C,	5,70 % H
Gefunden:	41,18 »	41,01 »	5,73 »

Dibromid der Isovaleralbuttersäure.

Die aetherische Lösung der aus den Salzen wiedergewonnenen Säure wurde mit wasserfreiem Natriumsulfat sorgfältig getrocknet, und der Aether unter Abschluss von Feuchtigkeit völlig abgetrieben. Der Rückstand wurde dann in einigen Tropfen Chloroform gelöst und so lange von einer 10 % Lösung von Brom in Chloroform tropfenweise hinzugegeben, als noch Entfärbung eintrat. Letztere ging recht leicht und rasch von statten, so dass der Endpunkt der Sättigung mit Brom ziemlich scharf innegehalten werden konnte. Das Lösungsmittel wurde im Vacuum abgesaugt, jedoch blieb die gebromte Säure nur als Oel zurück.

Trotz aller Bemühungen trat auch nach einigen Tagen kein Erstarren desselben ein. Eine Brombestimmung ergab folgende Zahlen:

Berechnet für $C_9H_{16}O_2Br_2$: 50,63 % Br
Gefunden : 49,34 »

Stimmt nun der Bromgehalt des Oeles auch nicht ganz mit dem theoretischen überein, so ist der Annäherungswert dennoch ein genügender, um die ursprüngliche Säure als eine ungesättigte und das erhaltene Bromprodukt als deren Dibromid zu charakterisieren.

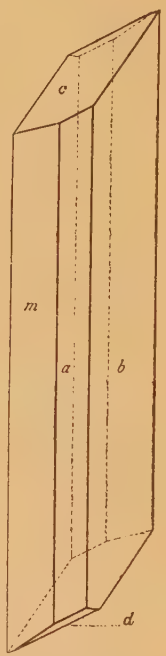
Merkwürdigerweise erstarrte die nach Ausführung der Brombestimmung noch verbliebene kleine Menge Dibromid nach einigen weiteren Tagen dennoch und zwar ohne besondern äusseren Anstoss. Durch Auflegen auf Filtrierpapier wurden die öligen Verunreinigungen entfernt; die zurückbleibenden farblosen Partikelchen konnten leicht aus wenig heissem Lygroïn umkrystallisiert werden. Es wurde so eine Rosette prachtvoll- wasserklarer Säulchen

erhalten, die ohne Zersetzung ganz glatt bei 66° schmolzen. Da die Menge zu einer nochmaligen Analyse nicht ausreichte, wurden die Krystalle nur krystallographisch untersucht.

Krystallform : Asymmetrisch.

$$a : b : c = 0{,}6829 : 1 : 0{,}32876.$$

$A = 115°9'$	$\alpha = 121°54'$
$B = 89°22'$	$\beta = 69°42'$
$C = 125°15'$	$\gamma = 130°$



Beobachtete Formen :

a	$= (100) = \infty P \bar{\infty}$
b	$= (010) = \infty P \breve{\infty}$
c	$= (001) = 0P$
m	$= (1\bar{1}0) = \infty P$
d	$= (10\bar{1}) = {}_{1}\bar{P}_{1} \infty$

Winkeltabelle :

(100)	: (010) = a : b	$= *54°45'$
(100)	: (001) = a . c	$= *90°38'$
(010)	: (001) = b : c	$= *64°51'$
$(1\bar{1}0)$	: (100) = m : a	$= *47°30'$
$(\bar{1}00)$	: $(10\bar{1})$ = a : d	$= *61°25'$

Zur Messung standen nur einige Nädelchen von etwa $1\,{}^{1}/_{2}$ mm Länge und ${}^{1}/_{3}$ mm Dicke zur Verfügung. Die Basis war an dem nicht aufgewachsenen Ende stets gut entwickelt und gab gute Reflexe. Dagegen liessen die Flächen der Prismenzone und das nur klein entwickelte ${}_{1}\bar{P}_{1} \infty$ keine scharfen Messungen zu. Erstere zeigten in der Regel starke Längsstreifungen und gaben infolgedessen sehr zusammengesetzte Reflexe.

Die Flächen des Makropinakoides sind sehr schmal, die des Brachypinakoides nur wenig breiter. Die Prismenflächen m stehen bezüglich der Breite in der Mitte.

Die zur Rechnung verwandten Werte beziehen sich

alle auf einen einzigen Krystall, dessen Flächen verhältnissmässig einfache Reflexe gaben.

Die Messungen waren aber immerhin nur bis auf $1°—1\,{}^1/_2°$ hin genau auszuführen.

Die Auslöschungsschiefe gegen die Vertikalaxe betrug auf den Flächen der Prismenzone 30°—45°.

Reduktionsversuche mit der Isovaleralglutarsäure.

1. Behandlung mit Natriumamalgam in der Kälte. — 1 Gramm reiner Isovaleralglutarsäure wurde während mehrerer Tage in der Kälte mit Natriumamalgam behandelt. Jedoch fand keine Einwirkung auf die Säure statt; es konnten 0,90 gr. unveränderter und richtig schmelzender Säure wiedergewonnen werden.

2. Behandlung mit Natriumamalgam in der Wärme in neutraler Lösung. — 0,90 gr. der Säure wurden abermals mit 100 gr. 4 % Natriumamalgams behandelt. Die Lösung wurde warm gehalten, und von Zeit zu Zeit die überschüssige Natronlauge mit verdünnter Schwefelsäure abgestumpft. Jedoch schien auch jetzt keine Einwirkung stattgefunden zu haben; die Säure wurde unverändert wieder ausgeschüttelt ohne wesentlichen Verlust.

3. Behandlung mit viel Natriumamalgam in saurer, warmer Lösung. — Da in einzelnen Fällen[1] durch Anwendung eines grossen Ueberschusses von Natriumamalgam doch noch eine Reduktion ungesättigter Säuren ermöglicht worden war, wenn die warme Lösung stets sauer gehalten wurde, so wurde auch dieses mit der Säure versucht. Auf etwa 0,80 gr. Säure wurden 1200 gr. 4 % Na-

[1] z. B. H. Krafft, Dissert. Strassburg 1893.

triumamalgams verbraucht. Allein der einzige Unterschied gegenüber den vorigen Resultaten war der, dass das Auftreten einer geringen Menge einer riechenden Substanz beobachtet wurde. Eine Anlagerung von Wasserstoff trat eben so wenig ein; es wurden 0,60 gr. Säure wiedergewonnen, die annähernd richtig schmolz. Der Fehlbetrag dürfte in unvermeidlichen Verlusten und dem Auftreten des erwähnten flüchtigen Körpers seine Erklärung finden.

4. Verhalten der Säure gegen Jodwasserstoff. — 1 gr. reiner Säure wurde mit 1 gr. rothem Phosphor und 15 gr. Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° in einer zugeschmolzenen Röhre während 8 Stunden auf 140° erhitzt. Durch Verarbeitung des Röhreninhaltes konnten 0,55 gr. unveränderter Säure wieder erhalten werden, deren Reinigung allerdings nicht ganz leicht war. In den letzten Mutterlaugen schieden sich aus der verbliebenen geringen Menge Oel nach monatelangem Stehen einige winzige, von Oel durchtränkte Krystallnädelchen ab. Da ihre geringe Menge eine Reinigung nicht zuliess, so wurde der Versuch noch einmal in gleicher Weise wiederholt, aber diesmal während 14 Stunden auf 170° erhitzt. In der Röhre herrschte beim Oeffnen starker Druck. Beim Eingiessen des fast farblosen Röhreninhaltes in Wasser trat kaum eine Trübung auf. Nach dem Vertreiben der lästigen Jodwasserstoffsäure durch fleissiges Umrühren und Abdampfen auf dem Wasserbade, verblieb ein dicklicher Syrup, der mit Aether recht oft extrahiert wurde. Der Aether hinterliess schliesslich beim Verdunsten eine geringe Menge eines braunen Syrups, der zur Reinigung in das Baryumsalz verwandelt wurde. Die färbenden Verunreinigungen blieben dadurch grösstenteils bei dem überschüssigen Baryumcarbonat. Beim Eindampfen schied sich das Baryumsalz in der Hitze ab; es wurde noch einmal kalt in Wasser gelöst und durch erneutes Verdampfen der Lösung wiederum gefällt.

Eine Analyse des pulverigen, gelblichen Salzes gab folgende Zahlen:

0,3332 gr. lufttrocknen Salzes verloren bei 100° 0,0060 gr. H_2O, bei 150° nochmals 0,0437 gr.; bei höherer Temperatur trat Gelbfärbung ein.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10}H_{16}O_4Ba$: 40,65 % Ba	39,97 % Ba
Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10}H_{16}O_4Ba + 3\ H_2O$: 13,81 % H_2O	13,29 % H_2O

Leider muss es dahingestellt bleiben, ob überhaupt ein reines Salz vorgelegen hat, da die gewonnene, auffallend geringe Quantität zu weiteren Versuchen nicht ausreichte. Die daraus frei gemachte Säure verblieb als gelblicher Syrup, der nicht krystallisiert zu erhalten war. In kaltem Wasser war er leicht löslich, liess aber eine geringe Menge von Oel zurück.

Verhalten der Isovaleralglutarsäure bei der trockenen Destillation.

1. Versuch: Destillation im Vaccum.

1,30 gr ganz reiner Säure wurden aus einem kleinen Fractionierkölbchen über freier Flamme bei 20 mm Druck destilliert. Zuerst schmolz die Säure, und das Thermometer stieg rasch auf 220°; von 220°—240° etwa destillierte ein leicht gelb gefärbtes Oel über. Im Kölbchen selbst blieb nur ein sehr geringer kohliger Rückstand. Bei der gerade herrschenden Winterkälte erstarrte das überdestillierte Oel über Nacht im Vacuum zu einem Krystallkuchen, der aber augenscheinlich von flüssigen Partikelchen durchtränkt war. Er wurde desshalb wiederholt mit kleinen Mengen

kalten Lygroïns ausgezogen. Zuletzt blieb ein schneeweisser Rückstand, der bei 75° schmolz und 0,70 gr wog. Das in das Lygroïn übergegangene Oel wurde nach dem Verdunsten des Lösungsmittels durch längeres, heftiges Schütteln mit heissem Wasser langsam in Lösung gebracht und im Wasserdampfstrome destilliert. Eine flüchtige Säure konnte nicht aufgefunden werden, jedoch liessen sich aus dem Destillationsrückstand noch etwa 0,30 gr bei 73° — 75° schmelzender Isovaleralglutarsäure zurückgewinnen.

Der grösste Teil der Säure dürfte demnach bei der trocknen Destillation im Vacuum unverändert übergehen, nur ein kleiner Teil zerfällt in Anhydrid und Wasser.

2. Versuch: Einmalige Destillation unter gewöhnlichem Druck.

1 gr Isovaleralglutarsäure wurde unter gewöhnlichem Luftdruck langsam aus einer Destillierkugel destilliert. Es blieb ein ziemlich erheblicher, kohliger Rückstand. Eine Gasentwickelung konnte während der Destillation nicht beobachtet werden, ebensowenig aber eine Trennung des Destillates in zwei Schichten von ungleichem specifischen Gewichte. Es stellte vielmehr ein gelbes Oel dar, welches auf keine Weise zum Erstarren gebracht werden konnte. Aus der Lösung in Ligroïn schieden sich nach einigen Tagen kleine Wassertröpfchen ab. Da das Oel einen ziemlich intensiven Geruch besessen hatte, so wurde es mit heissem Wasser zunächst in Lösung gebracht und dann mit Wasserdampf destilliert. Es ging eine Spur einer flüchtigen Säure über, deren dargestelltes Baryumsalz zu einer Analyse leider nicht genügte. Säuren schieden aus dem Salz eine ölige, riechende Säure ab.

Aus dem Rückstand im Destillationskolben krystalli-

sierten schliesslich etwa 0,60 gr unveränderter Isovaleralglutarsäure aus.

3. Versuch: Zweimalige Destillation unter gewöhnlichem Druck.

Um eine Vorstellung zu bekommen über die bei der Destillation gebildete Menge Anhydrid, wurden nochmals 1,65 gr reiner Säure der trocknen Destillation unterworfen. Das Destillat wurde in einer zweiten Kugel aufgefangen und daraus unter Einbringung eines Thermometers ein zweites Mal destilliert. Bei etwa 320° ging der grösste Teil über. In beiden Kugeln war ein teeriger Rückstand geblieben. In der letzten Vorlage sammelten sich über einem schweren, gelben Oel deutlich Wassertröpfchen an. Zur Trennung von diesen wurde im doppelten Volum Lygroïn gelöst, durch ein trocknes Filterchen rasch in ein trocknes Schälchen filtriert, und das Lösungsmittel im Vacuum wieder völlig verdampft. Auch hier erstarrte das Oel nicht und musste als solches analysiert werden.

I. 0,3247 gr. Substanz ergaben 0,7627 gr. CO_2 und 0,2359 gr. H_2O.

II. 0,3412 gr. Substanz ergaben 0,8021 gr. CO_2 und 0,2467 gr. H_2O.

III. 0,2708 gr. Substanz ergaben 0,6370 gr. CO_2 und 0,1945 gr. H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{16}O_4$:	60,00 % C	8,00 % H
Gefunden: I.	64,06 »	8,07 »
II.	64,11 »	8,03 »
III.	64,15 »	7,98 »
Berechnet für $C_{10}H_{14}O_3$:	65,93 »	7,68 »

Wahrscheinlich war auch bei diesem Versuch nur ein Gemisch von Anhydrid und unveränderter Isovaleralglutarsäure erhalten worden, welches sich durch Lygroïn nicht

trennen liess. Im Einklang damit steht das Verhalten des Oeles gegen heisses Wasser, welches dasselbe anscheinend vollständig in Isovaleralglutarsäure überführt.

II. Abschnitt.

Einwirkung von Isovaleraldehyd auf Glutarsäureester bei Gegenwart von Natriumäthylat oder Natrium.

Der verwandte Glutarsäureester wurde dargestellt durch Erhitzen von Glutarsäure mit dem doppelten Gewicht Alkohol unter Zusatz von 2 % Schwefelsäure. Der wie üblich abgeschiedene Ester ging beim Fractionieren fast vollständig gleich farblos und constant bei 232° (uncorrigiert) über. Die Ausbeute betrug stets etwa 80 % der Theorie. Die nichtveresterte Säure wurde wieder gewonnen.

1. Versuch.

Bei dem ersten Versuch wurden 20 gr. Glutarsäureester und entsprechende molekulare Mengen von Aldehyd und Natriumäthylat genau in der von Claisen[1] empfohlenen Art und Weise verarbeitet:

Das frisch bereitete, alkoholfreie Natriumäthylat wurde unter einer genügenden Menge Aether zerteilt, der Kolben in eine Kältemischung gebracht, und nun langsam und unter stetem Umschütteln das Gemisch von Aldehyd und Glutarsäureester durch einen Tropftrichter unter Abschluss von Feuchtigkeit zulaufen gelassen.

[1] Berichte XXIII, 976.

Unter allmählichem Verschwinden des Aethylates trat leichte Gelbfarbung des Gemisches ein, die auch nicht wesentlich zunahm, als das Gemisch während mehrerer Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen blieb.

Bald nach dem Herausnehmen aus der Kältemischung erstarrte die Masse zu einer durchscheinenden Gallerte. Ein mit einem Kautschukventil verschlossenes Chlorcalciumrohr schützte vor Zutritt von Luft und Feuchtigkeit.

Zur Zersetzung der entstandenen Natriumverbindungen wurde etwas mehr als die berechnete Menge Eisessig zugegeben. Die Gallerte entfärbte sich vollständig, und es schied sich ein Haufwerk feiner Nädelchen von essigsaurem Natrium ab. Dasselbe wurde abgesaugt und mit Aether nachgewaschen. Ein Versuch zeigte, dass in der That nur dieses Salz vorlag.

Die ätherische Flüssigkeit wurde zunächst mit Natriumcarbonatlösung, dann mit Wasser ausgeschüttelt.

Eine Probe der nunmehr neutral reagirenden ätherischen Lösung erwies sich beim Schütteln mit concentrierter Natriumbisulfitlösung als frei von Aldehyd, wie denn auch schon vor der Verarbeitung die Gallerte nicht mehr nach Aldehyd roch.

Beim Abdestillieren des Aethers blieb ein leicht gefärbtes Oel zurück, das zur Verseifung mit überschüssigem Barythydrat gekocht wurde. — Dabei fiel eine geringe Menge eines Baryumsalzes aus, das abfiltriert und mit Säure zersetzt wurde. Es schied sich eine in Wasser schwer lösliche, noch unreine Säure ab, welche grösstenteils die später in grösseren Mengen dargestellte und untersuchte symmetrisch Diisovaleralglutarsäure war. — Aus dem Filtrat wurde durch Ausschütteln mit Aether eine geringe Menge unverseiften Oeles entfernt, durch Einleiten von Kohlensäure und Aufkochen der Ueberschuss an Baryt weggeschafft,

die Flüssigkeit filtriert, angesäuert und mit Aether extrahiert.

Der Verdampfungsrückstand des letzteren löste sich zum Teil in kaltem Wasser auf, zum Teil sank er als braunes Oel zu Boden. Rührte man nun gut um und liess einige Stunden in der Kälte stehen, so konnte aus der klar abfiltrierten Flüssigkeit beim Eindampfen leicht fast reine Glutarsäure zurückgewonnen werden.

Das Oel hingegen musste zuvor anhaltend mit Wasser gekocht werden zur Befreiung von einem unangenehm-schweissig riechenden, hartnäckig anhaftenden Körper, ehe beim Abkühlen der klar filtrierten Lösung eine Krystallisation stattfand. Die ausgeschiedenen Krystalle (0,15 gr. etwa) waren nach dem Umkrystallisieren aus Aether-Lygroïn rein und schmolzen bei 74°—75°. Die alkalischen Flüssigkeiten, welche in angegebener Weise zum Waschen der ätherischen Esterlösung gedient hatten, trübten sich beim Ansäuern milchig. Sie wurden mit Aether völlig extrahiert, und der Verdampfungsrückstand des Aethers mit Wasser auf dem Dampfbad unter stetem Rühren solange eingedampft, als noch ein Geruch nach Essigsäure oder Valeriansäure wahrzunehmen war. Sodann wurde, wie oben erörtert, durch wenig Eiswasser eine annähernde Trennung von Glutarsäure und der öligen Säure verwirklicht, und die ölige Säure der vorhin angegebenen Behandlung ebenfalls unterworfen. Beim Abkühlen der grossen Flüssigkeitsmenge trat zunächst eine flockige Ausscheidung auf, die durch Filtration entfernt wurde. Es war dies dieselbe Säure, deren Baryumsalz beim Kochen der neutralen Reaktionsprodukte mit Barythydrat ausgefallen war. Eine eingehendere Untersuchung war vorderhand nicht möglich, da die Ausbeute zu gering war.

Das Filtrat gab schliesslich beim weiteren Einkochen 0,60 gr Isovaleralglutarsäure vom Sm. 75° in den für diese

Säure charakteristischen Formen: Blättchen aus Wasser, Nädelchen aus Aether-Lygroïn.

Die gesammte bei diesem Versuch gewonnene Isovaleralglutarsäure wurde mittelst Eisessig-Bromwasserstoff in das Hydrobromid verwandelt; da das letztere ebenfalls bei 108^0 schmolz, wie das früher erhaltene, so konnte ein Zweifel an der Identität der als Hauptprodukt entstandenen Säure mit der nach der Perkin - Fittig'schen Methode gewonnenen Isovaleralglutarsäure nicht länger obwalten.

Ermutigt durch diese im Vergleich zur Essigsäureanhydridmethode bereits weit bessere Ausbeute, wurde nun ein zweiter Versuch mit 100 gr Glutarsäureester ausgeführt. Der Umstand indessen, dass noch eine zweite Säure entstanden war, liess den Gedanken aufkommen, dass vielleicht ein in genetischem Zusammenhange mit der Isovaleralglutarsäure stehendes Zwischenprodukt vorliege, welches unter modifizierten Bedingungen in grösserer Menge sich bilden könnte.

Die Beobachtung, dass das Reaktionsgemisch erst beim Herausnehmen aus der Kältemischung fest geworden war, führte zu der Vermutung, dass die Reaction vielleicht in der gewünschten Weise verliefe, wenn während längerer Zeit auf niedriger Temperatur gehalten würde. Der Erfolg entsprach der Erwartung, wenn auch das nun entstehende Hauptprodukt sich als etwas ganz anderes entpuppte, als nach den bisherigen Erfahrungen erwartet werden konnte.

2. Versuch.

100 gr Glutarsäureester, 45 Isovaleraldehyd und 74 gr (2 Moleküle) alkoholfreien Natriumäthylates wurden unter denselben Cautelen wie das erste Mal mit 400 gr reinen Aethers vermischt. Auch jetzt ging alles Natriumäthylat in Lösung, ohne dass bedeutende Färbung auftrat. Nachdem

noch einige Stunden im Kältegemisch belassen worden war, wurde der Kolben sammt seinem breiartigen Inhalte während 14 Tagen in den Eisschrank gestellt. Nach Verlauf dieser Zeit war der Inhalt kaum dunkler geworden, aber ebenfalls zu einer, wenn auch dünneren, durchscheinenden Gallerte erstarrt.

Da es sich zeigte, dass die beim blossen Zusatz von Wasser und Schütteln sich bildende, obere, braune, ätherische Schicht nicht nur Ester, sondern auch eine recht beträchtliche Menge von Natriumverbindungen gelöst enthielt, so wurde zunächst durch Erwärmen der grösste Teil des Aethers und des gebildeten Alkohols verjagt und dann während einer Stunde auf freier Flamme, unter Zusatz von etwas Natronlauge und Ersatz des verdampfenden Wassers, zur völligen Verseifung gekocht.

Die stark alkalische Flüssigkeit wurde annähernd neutralisiert und mit Aether ausgeschüttelt. Da dieser jedoch kaum etwas löste, so wurde angesäuert und abermals mit Aether extrahiert.

Der ätherische, halbfeste Auszug wurde nun so lange mit Wasser gekocht bis der Geruch nach Valeriansäure verschwunden war, hierauf mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht und mit Chlorcalcium versetzt. Dasselbe bewirkte eine reichliche Fällung des Kalksalzes der in Wasser schwer löslichen Säure. Durch einen Vorversuch war zuvor festgestellt worden, dass das Kalksalz dieser Säure in Wasser noch unlöslicher ist, als das entsprechende Baryumsalz.

Durch Zersetzen des abgesaugten und kalt gewaschenen Kalksalzes mit Salzsäure, Abfiltrieren und Umkrystallisieren des Filterrückstandes konnten etwa 10 gr dieser neuen Säure, die sich später als « symmetrische Diisovaleralglutarsäure » erwies, gewonnen werden.

Das Filtrat von dem ausgefallenen, schwerlöslichen

Kalksalz wurde angesäuert und mit Aether extrahiert. Die Trennung und Reinigung der so erhaltenen Säuren geschah nach den bekannten Methoden. Eine noch beigemengte Spur sym. Diisovaleralglutarsäure konnte ebenfalls — durch nochmalige Darstellung des Kalksalzes — entfernt werden. Es wurden so 3 gr Isoveralglutarsäure erhalten und 36 gr Glutarsäure zurückgewonnen.

3. Versuch.

30 gr Glutarsäureester, 28 gr Isovaleraldehyd (2 Moleküle) und 22 gr alkoholfreien Natriumäthylates (2 Moleküle) wurden wie früher beschrieben mit 250 gr Aether gemischt und weiter behandelt. Die Reaktionsmasse roch nicht mehr nach Aldehyd, enthielt aber eine bedeutende Menge Valeriansäure. Die Ausbeute bei diesem Versuch betrug nur 2 gr an sym. Diisovaleralglutarsäure und etwa 0,80 gr an Isovaleralglutarsäure. Vielleicht mochte die bei dem Versuch etwas reichlicher bemessene Aethermenge die Reaction etwas beeinträchtigt haben — die Masse hatte auch nur 8 Tage auf dem Eis gestanden — jedenfalls aber hatte die Verdoppelung der Aldehydmenge keine grössere Ausbeute als sonst zur Folge gehabt.

4. Versuch.

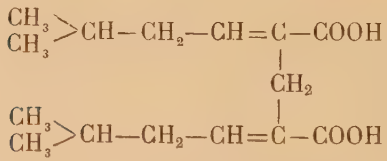
Um endlich noch festzustellen, ob nicht etwa das immerhin umständlich darzustellende Natriumäthylat auch durch fein zerteiltes metallisches Natrium ersetzt werden könne, wurde noch dieser letzte Versuch gemacht.

28 gr Glutarsäureester wurden in 70 gr reinen Aethers gelöst und 6,85 gr Natrium (2 Moleküle) in Drahtform zugegeben. Dem in einer Kältemischung stehenden Kolben wurde dann unter stetem Umschütteln tropfenweise eine

Mischung von 26 gr Isovaleraldehyd (2 Moleküle) und 50 gr reinen Aethers hinzugefügt. Zuerst trat nur geringe Wasserstoffentwickelung ein, später aber steigerte sich dieselbe immer mehr. Nach drei Stunden war sämmtliches Natrium verschwunden, und die Mischung ziemlich dickflüssig geworden. Die Farbe war anfangs hellbraun, wurde aber bei 5 tägigem Stehen im Eisschrank bedeutend dunkler. Die Aufarbeitung der noch halbflüssigen Reaktionsmasse geschah wie früher. Es hatte sich nur sehr wenig Valeriansäure gebildet, so dass trotz der grösseren Menge harziger, unverseifbarer Nebenprodukte, die Reinigung der getrennten Säuren eine leichtere war. Bei diesem Versuche wurden 4 gr sym. Diisovaleralglutarsäure und 1 gr Isovaleralglutarsäure gewonnen.

Die Ausbeute war somit eine noch etwas bessere gewesen als mit Natriumäthylat.

Symmetrische Diisovaleralglutarsäure.



Die aus dem Calciumsalz gewonnene rohe Säure stellt anfänglich nur eine unscheinbare, gelbbräunliche, halbfeste Masse dar. Sie kann indessen leicht gereinigt werden durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus warmem 70 % Alkohol. Man erhält dann die Säure in Gestalt von feinen, weissen Nädelchen, die bei 214°—216° schmelzen. Löst man diese gut getrockneten Nädelchen in heissem, wasserfreiem Aceton, so krystallisieren beim Erkalten schöne, glasglänzende, meist unregelmässig sechseckig-umrissene Täfel-

chen aus. Ihre Härte ist nur gering. Infolge eigentümlicher Wachstumserscheinungen nehmen die meisten Kryställchen eine leicht gewölbte Form an.

Durch langsames Verdunstenlassen des Acetons über Schwefelsäure, können die Täfelchen leicht in solcher Dicke erhalten werden, dass sie messbar sind.

Beim Verdampfen einer nicht ganz wasserfreien Lösung der Säure in Aceton bilden sich mehr prismatisch ausgebildete Kryställchen.

Kaltes Wasser löst kaum, warmes nur wenig; das Gelöste scheidet sich beim Erkalten flockig ab. Aus heissem Eisessig krystallisiert die Säure beim Erkalten in feinen Nädelchen. Lygroïn, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff lösen die Säure in der Kälte nur spurweise, in der Wärme nur wenig mehr. Selbst Aether löst die ganz reine Säure nur ziemlich schwer, doch krystallisiert sie daraus in kleinen, feinen, glänzenden Blättchen.

Der Schmelzpunkt der ganz reinen Säure liegt bei 220°. Eine Zersetzung tritt dabei noch nicht ein, sondern erst bei etwa 240°.

Durch geringe Verunreinigungen wird der Schmelzpunkt leicht um 6°—8° heruntergedrückt, es schmilzt dann diese unreine Säure meist unter starker Bräunung.

Die reine Säure wurde der Analyse entworfen.

I. 0,1767 gr. Säure ergaben 0,4347 CO_2 und 0,1421 H_2O
II. 0,1659 gr. Säure ergaben 0,4087 » und 0,1338 »

Berechnet für $C_{15}H_{24}O_4$:	67,16 % C	8,95 % H
Gefunden:	I.	67,09 »	8,94 »
	II.	67,18 »	8,96 »

Diese Analysen, das im weiteren beschriebenen chemische Verhalten der Säure, sowie die wahrscheinliche Bildungsweise berechtigen zu dem Schluss, dass eine Säure

vorliege, die durch Abspaltung von 2 Molekülen H_2O aus 2 Molekülen Aldehyd und 1 Molekül Glutarsäure, entsprechend der Formel :

$$\begin{array}{l} \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CH-CH_2-CH\boxed{O\quad H_2}\underset{\displaystyle CH_2}{\underset{|}{C}}-COOH \\ \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CH-CH_2-CH\boxed{O\quad H_2}\underset{}{\underset{|}{C}}-COOH \end{array} =$$

$$\begin{array}{l} \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CH-CH_2-CH=\underset{\displaystyle CH_2}{\underset{|}{C}}-COOH \\ \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CH-CH_2-CH=\underset{}{\underset{|}{C}}-COOH \end{array} + 2H_2O$$

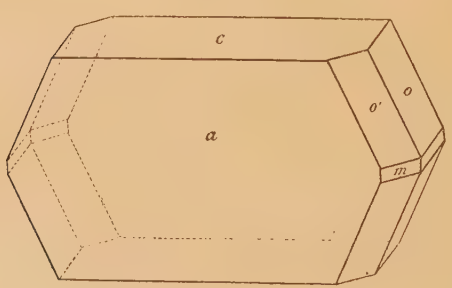
entstanden ist.

Die Säure ist demnach als **symmetrische Diisovaleralglutarsäure** zu bezeichnen.

Die krystallographische Untersuchung der aus Aceton erhaltenen Krystalle wurde in dem hiesigen mineralogischen Institut ausgeführt. Ich benütze gerne diese Gelegenheit, um dem Direktor desselben, Herrn Professor Dr. Bücking, für den mir erteilten Rat und Beistand meinen innigsten Dank auszusprechen.

Krystallform : Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 4{,}8644 : 1 : 2{,}2147.$$
$$\beta = 88^\circ 25'$$



Beobachtete Formen:

a = (100) = $\infty \breve{P} \infty$
c = (001) = o P
o = $(\bar{1}11)$ = + P
o′ = (111) = — P
m = (110) = ∞ P

Winkeltabelle:

	Gemessen:	Berechnet:
(100) : (001) = a : c	= * 88°25′	—
$(\bar{1}\bar{1}1)$: $(\bar{1}00)$ = o : a	= * 80°1′	—
$(\bar{1}\bar{1}1)$: (001) = o : c	= * 66°24′	—
$(\bar{1}1\bar{1})$: (100) = o′ : a	= 79°29′	78°45′
$(\bar{1}1\bar{1})$: (001) = o′ : c	= 66°37′	65°53′
$(1\bar{1}1)$: $(\bar{1}\bar{1}1)$ = o′ : o	= 21°10′	21°22′
$(1\bar{1}0)$: $(\bar{1}\bar{1}1)$ = m : o	= 23°28′	23°55′
$(\bar{1}\bar{1}0)$: (001) = m : c	= 89°52′	90°19′
$(\bar{1}\bar{1}0)$: (100) = m : a	= 78°4′	78°23′
$(\bar{1}\bar{1}0)$: (110) = m : m′	= 22°46′	23°15′
$(11\bar{1})$: $(\bar{1}11)$ = o′ : o	= 53°24′	52°19′

Die farblosen, durchsichtigen Krystalle sind von einer Breite von etwa 5 mm. Ihre Härte ist nur gering. Sie sind stets dünn tafelförmig nach dem Orthopinakoid und haben infolge annähernd gleichgrosser Entwickelung der Randflächen einen ziemlich regelmässigen sechsseitigen Umriss. Nur in den seltnen Fällen, wo das Prisma ebenfalls gleichstark entwickelt auftritt, zeigen die Krystalle eine achteckige Gestalt.

Zuweilen sind sie auch in der Richtung der Basis etwas gestreckt. Nächstdem sind unter den Randflächen die Pyramiden +P=o und —P=o′ am grössten entwickelt, das Prisma besitzt aber meistens nur sehr kleine Flächen.

Krystalle, welchen eine oder die andere der oben angegebenen Formen gefehlt hätte, wurden nicht beobachtet.

Die Flächen waren in der Regel glatt und gaben ziemlich gute Reflexe.

Die optische Axenebene ist die Symmetrieebene.

Eine der Axen tritt senkrecht zum Orthopinakoid aus, die andere im spitzen Winkel β, ungefähr 74° 59′ in Luft, 44° 1′ in Oel, gegen das Orthopinakoid geneigt.

Die Untersuchung der Auslöschung auf den verschiedenen Randflächen ergab vollständig monosymmetrisches Verhalten.

Baryumsalz.

Zur Darstellung des Baryumsalzes wurde die in nicht zu viel Wasser verteilte Säure mit Ammoniak in Lösung gebracht und mit Chlorbaryum versetzt. Es fiel sofort ein dicker, krystallinischer, leicht waschbarer Niederschlag aus, der in kaltem Wasser nur schwer, etwas leichter in heissem Wasser löslich ist. Schichtet man eine recht verdünnte Lösung von Chlorbaryum auf eine ebenfalls stark verdünnte Lösung des Ammonsalzes der Säure, so krystallisieren, in dem Masse wie die beiden Schichten in einander diffundieren, 1 bis 2 cm lange, glänzende, äusserst dünne, verbogene Nadeln aus. Zur Analyse wurde bei 110° getrocknet; bei höherer Temperatur tritt leicht Zersetzung ein.

0,3311 gr. Baryumsalz – trocken bei 110° — gaben 0,1913 $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{15}H_{22}O_4Ba$:	% Ba	34,00
Gefunden :	»	33,97

Calciumsalz.

Das Calciumsalz wurde in analoger Weise wie das Baryumsalz aus dem Ammonsalz der Säure und Chlorcal-

cium dargestellt. Es ist in kaltem und heissem Wasser sehr schwer löslich. Alkohol löst es leicht, besonders in der Wärme; jedoch kann es nicht daraus krystallisiert erhalten werden.

0,2004 Calciumsalz — trocken bei 110° — gaben 0,0886 $CaSO_4$.

Berechnet für $C_{15}H_{22}O_4Ca$: % Ca 13,07
Gefunden: » 13,00

Silbersalz.

Eine Quantität der reinen Säure wurde mit etwas Wasser übergossen, durch genaues Neutralisieren mit Ammoniak in Lösung gebracht und solange mit Silbernitratlösung versetzt als noch eine Fällung eintrat. Der entstandene weisse, dicke Niederschlag wurde abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen. Das so erhaltene Salz erwies sich trocken als ziemlich lichtbeständig. Siedendes Wasser löst unter leichter Violettfärbung eine kleine Menge des Silbersalzes auf, die beim Erkalten in kleinen, krümeligen Aggregaten sich ausscheidet.

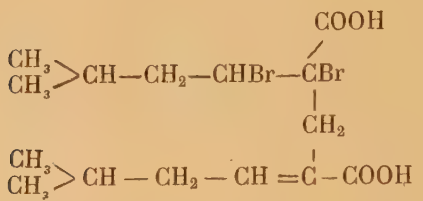
Zur Analyse wurde Salz im Vacuum bis zum constanten Gewicht getrocknet. Beim Trocknen bei 60° nahm es an Gewicht nicht mehr ab.

I. 0,2210 gr. Silbersalz ergaben 0,0989 gr. Ag und 0,3014 CO_2. Das Wasser ging leider verloren.

II. 0,2410 gr. Silbersalz ergaben 0,1079 gr. Ag, 0,3294 CO_2 und 0,1002 gr. H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{22}Ag_2O_4$: 44,81 % Ag; 37,34 % C; 4,56 % H_2O
Gefunden: I. 44,75 » ; 37,20 » ; — »
II. 44,77 » ; 37,28 » ; 4,62 »

Dibromid der symmetrischen Diisovaleral-glutarsäure.



Zur näheren Charakterisierung der Säure, besonders zum Beweise des Vorhandenseins zweier Doppelbindungen, musste zunächst das Verhalten gegen Halogen und Halogenwasserstoffsäure studiert werden.

Das Dibromid wurde erhalten, als 1,20 gr. reine Säure in 15 cm^3 wasserfreien Schwefelkohlenstoffes suspendiert wurden, uud unter Abkühlen die zur Bildung eines Tetrabromides nötige Brommenge in 10 % Schwefelkohlenstofflösung zugetropft wurde. Nur die ersten einfallenden Tropfen Bromlösung wurden leicht aufgenommen ; gegen Ende blieb die ganze Flüssigkeit von Brom gefärbt, trotz energischen Schüttelns. Auch nach dreitägigem Stehenlassen im zerstreuten Licht war keine Entfärbung eingetreten.

Beim Oeffnen des Gefässes entwich Bromwasserstoff. Am Boden des Gefässes hatte sich eine gewisse Menge fester Substanz als Pulver abgesetzt. Dasselbe wurde abfiltriert und mit Schwefelkohlenstoff nachgewaschen. Es stellte dann ein weisses Pulver dar, das nach dem Trocknen 0,45 gr. wog und bei 185°—186° schmolz. Beim Schmelzen trat heftige Zersetzung ein. Eine Brombestimmung gab folgendes Resultat :

0,1687 gr. Substanz lieferten 0,1484 Ag Br.

Berechnet für $C_{15}H_{24}O_4Br_2$: 37,38 % Br

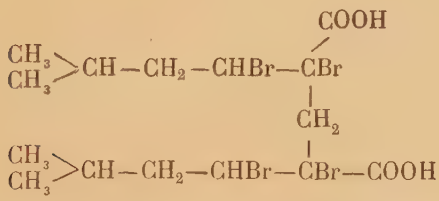
Gefunden : 37,43 »

Der vorliegende Körper war daher in der That das Dibromid.

Lygroïn, Schwefelkohlenstoff lösen dasselbe kaum in der Kälte, in der Wärme nur wenig. Chloroform löst kaum etwas, ebensowenig Tetrachlorkohlenstoff, Aceton, Benzol. Aether löst leicht.

Nach der Reduction des Dibromides in alkalischer Lösung, zwecks Ermittelung des Bromgehaltes, fiel beim Ansäuern eine in Wasser schwer lösliche Säure aus, die sich nach dem Abfiltrieren und Trocknen als zurückgebildete Diisovaleralglutarsäure erwies. (Sm. 220°.)

Tetrabromid der symmetrischen Diisovaleral-glutarsäure.



Beim Verdunsten der bei der Gewinnung des Dibromides verbliebenen Schwefelkohlenstofflösung in einem trockenen Luftstrom, verblieb schliesslich eine dicke, rote Flüssigkeit, die auf ein Uhrglas gegossen und im Vacuum vorsichtig weiter verdunstet wurde. Erst nach 2tägigem Stehen im Vacuum war ein trockner, spröder, bräunlicher Firniss entstanden, dessen Gewicht 1,65 gr. betrug. Der Exsiccator war erfüllt mit Bromwasserstoffdämpfen. Trotz aller Bemühungen liess sich nur eine sehr geringe Menge von Krystallkörnern daraus gewinnen, welche bei 175°—176° schmolzen. Nach nochmaligem Umkrystallisieren war der Schmelzpunkt auf 172° herabgegangen.

Da die Gewinnung des Tetrabromides auf diese Weise ziemlich aussichtslos war, so wurde versucht, das noch verbliebene Dibromid durch Zugabe einer entsprechenden Menge Brom und Stehenlassen in das Tetrabromid umzuwandeln. Allerdings trat auch hier eine Bromwasserstoffentwickelung auf, es entstand auch ein bischen Schmiere, aber doch war der grösste Teil in das Tetrabromid (Sm. 172°) übergegangen.

Nach diesen Erfahrungen wurde zur Darstellung von mehr Tetrabromid ein Mittelweg eingeschlagen, der in der That auch zum Ziele führte.

Die Bromierung gelang nämlich leicht und vollständig als 0,50 gr. Säure mit der berechneten Menge Brom in 30procentiger Chloroformlösung übergossen wurden. Nach Verlauf eines Tages war fast völlige Entfärbung eingetreten, und alle Substanz gelöst. Bromwasserstoff trat nur in Spuren auf. Das von Lösungsmittel völlig befreite und trockne Produkt wurde in wenig Aceton gelöst und mit einem etwa zwanzigfachen Volumen von Lygroïn versetzt. Schon nach dreistündigem Stehen begann die Krystallisation. Nach einigen weiteren Stunden waren sternförmig gruppierte, farblose, grosse Nadeln entstanden. Merkwürdigerweise genügte eine starke Erschütterung, um sofort ein Zerbrechen der Nadel und eine Umwandlung in ein Haufwerk kleiner Nädelchen zu bewirken. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle (0,60 gr.) lag bei 172°, etwas höher erhitzt zersetzten sie sich unter starker Gasentwickelung und Bräunung. Die bei der Aufarbeitung der Mutterlauge gewonnenen Krystalle schmolzen bei 160°—170°. Sie waren noch verunreinigt mit einer geringen Menge einer anderen Substanz — vermutlich Dibromid — welche beim Lösen in Schwefelkohlenstoff ungelöst zurückblieb. Nach nochmaligem Umkrystallisieren war die Verbindung ganz rein und schmolz bei 172°.

0,2290 gr. Substanz ergaben 0,2920 AgBr.

Berechnet für $C_{15}H_{24}O_4Br_4$: 54,42 % Br
Gefunden : 54,26 »

Als auch hier zum Zwecke der Brombestimmung mit Natriumamalgam in der Kälte zusammen gebracht wurde, trat nach einiger Zeit ein schwacher Geruch nach Isovaleraldehyd auf. Derselbe wurde beim Erwärmen intensiver. Zugleich fand eine Abscheidung öliger, gelber Tröpfchen statt, welche jedoch nach einiger Zeit, wahrscheinlich unter dem Einflusse des nascierenden Wasserstoffes, wieder verschwanden. Beim Ansäuren opalescierte die Flüssigkeit nur leicht. Allmählich entstanden Flöckchen einer in Wasser schwer löslichen Säure, die dem Aussehen nach wohl Diisovaleralglutarsäure gewesen sein dürfte.

Auch warme Natronlauge allein bewirkt schon beim Erwärmen mit dem Tetrabromid eine Abspaltung von Aldehyd. Ja, als eine kleine Menge von Tetrabromid in einem Fractionierkölbschen mit einer verdünnten Lösung von Natriumcarbonat zum Sieden erhitzt wurde, destillierten sofort nur leicht gefärbte, nach Isovaleraldehyd riechende Tröpfchen über, welche ihren Aldehydcharakter noch weiter dadurch erwiesen, dass sie nach einiger Zeit mit concentrierter Natriumbisulfitlösung Flöckchen einer festen Verbindung lieferten. Die grösste Menge des so leicht veränderlichen Aldehydes mochte jedoch durch die heisse Alkalicarbonatlösung polymerisiert worden sein ; wenigstens war der Geruch nur einen Moment typisch, dann sofort dumpf, wie derjenige von polymerisiertem Aldehyd.

Abspaltung von Aldehyden unter ähnlichen Umständen aus Bromiden wurde schon früher beobachtet.

So fanden Fittig und Mielk[1] beim Erwärmen des

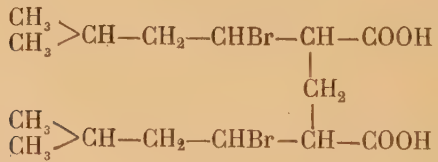
[1] Ann. 152 (1869), 56. — Ann. 172 (1874), 136.

Tetrabromides der Piperinsäure mit Wasser oder Alkalien, dass zunächst ein Lacton von der empirischen Zusammensetzung eines Dibromides entstand, welches mit heisser Kalilauge durch Spaltung Piperonal lieferte.

Ferner erhielten Fittig und Kachel[1] beim Kochen des Tetrabromides der Sorbinsäure mit Baryumcarbonat am Rückflusskühler Acroleïn. Natronlauge oder Natriumcarbonat verharzten hier das Tetrabromid. Nach dem Kochen blieben Sorbinsäure und Hydrosorbinsäure als Baryumsalze im Rückstand.

Das Tetrabromid der symmetrischen Diisovaleralglutarsäure ist im Gegensatz zum Dibromid leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Aceton, Aether, schwerer in kaltem Benzol oder Lygroïn. Warmes Benzol oder heisses Lygroïn lösen etwas mehr.

Dihydrobromid der symmetrischen Diisovaleralglutarsäure.



Die Darstellung des Dihydrobromides gelingt ganz leicht durch Uebergiessen der fein gepulverten Säure mit dem $1\,^1/_2$ fachen Volumen bei 0° mit Bromwasserstoffgas gesättigten Eisessigs.

Es erfolgt beim Umschütteln alsbald völlige Lösung, aber schon nach wenigen Stunden ist das Gefäss erfüllt von

[1] Ann. 168, 282.

einem Brei kleiner Nädelchen. Es wurde auf Glaswolle abgesaugt und mit Eiswasser nachgewaschen. Nach dem Trocknen schmolz das Bromwasserstoffadditionsprodukt bei 170°—171°. Aus der abgelaufenen Flüssigkeit schied sich noch eine weitere Menge fester Substanz ab, aus der durch Umkrystallisieren weiteres Dihydrobromid gewonnen werden konnte. Das Rohprodukt kann leicht aus Aether oder Chloroform durch Zusatz von heissem Lygroïn krystallisiert werden. Beim Erkalten scheiden sich kleine, farblose Nädelchen aus, welche bei 174° schmelzen und bei 180° unter Gasentwickelung sich zersetzen. In Chloroform, Aceton oder Tetrachlorkohlenstoff lösen sie sich leicht. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam wurde beim Ansäuren die Abscheidung einer öligen, riechenden Säure beobachtet, welche nicht weiter untersucht wurde.

0,2189 gr. Dihydrobromid ergaben 0,1921 gr. Ag Br

Berechnet für $C_{15}H_{16}Br_2O_4$: 37,21 % Br

Gefunden : 37,34 % Br

Verhalten der symmetrischen Diisovaleralglutarsäure gegen verschiedene Agentien.

1. Verhalten gegen Natronlauge. — Um das Verhalten der Säure gegen Natronlauge zu erfahren, wurden ein erstes Mal 0,50 gr. Säure 10 Stunden lang mit 50 cm^3 einer reinen 1procentigen Natronhydratlösung gekocht. Eine Veränderung war nicht eingetreten, da die Säure quantitativ als solche wiedergewonnen wurde.

Ein zweites Mal wurde 1 gr. Säure mit der 20fachen der zu Neutralisation nötigen Menge reinen Natronhydrates in 10procentiger Lösung 10 Stunden lang gekocht. Ein Geruch nach Aldehyd konnte niemals beobachtet werden, ebensowenig eine Veränderung der Säure.

2. Verhalten gegen Essigsäureanhydrid. — 0,50 gr. Säure wurden mit 8 gr. Essigsäureanhydrid in ein Rohr eingeschmolzen und 4 Stunden auf 150° erhitzt. Die Verarbeitung des gelb gefärbten Röhreninhaltes ergab nur 0,30 gr. von 215°—217° schmelzender Säure zurück. Der andere Teil der angewandten Säure war durch das Essigsäureanhydrid völlig verharzt worden.

3. Verhalten gegen wässerige Salzsäure. — 1 gr. reiner Säure wurde mit 8 cm^3 20procentiger Salzsäure während 12 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die feingepulverte Säure wurde dabei trotz tüchtigen und häufigen Umschüttelns nur schwer benetzt. Im Kühler setzte sich eine geringe Menge einer harzigen, violetten Substanz ab.

Nach dem Verjagen der Salzsäure auf dem Wasserbade wurde die getrocknete Säure aus Aceton krystallisiert. Sie wog 0,92 gr und schmolz bei 217°—218°. Eine Probe erwies sich als frei von Chlor.

4. Verhalten gegen nascirenden Wasserstoff. — Weder durch Behandlung der Säure mit Natrium-Amalgam in alkalischer Lösung, noch in neutraler warmer, noch auch in saurer Lösung gelang es Wasserstoff an dieselbe anzulagern. Stets wurde die Säure unreduziert wiedergewonnen.

Trockene Destillation der symmetrischen Diisovaleralglutarsäure bei gewöhnlichem Druck.

2 gr reiner Säure wurden aus einer Destillierkugel langsam destilliert. Zunächst schmolz die Säure, dann trat eine ziemlich starke Gasentwickelung ein. Beim stärkeren Erhitzen zeigte sich zunächst im Ableitungsrohr ein geringer weisser Anflug, dann destillierte ein braunes, dickes, aro-

matisch riechendes Oel über. In der Kugel verblieb ziemlich viel Kohle.

Die Untersuchung des Destillates ergab:

1) viel braune, harzige, neutrale Produkte;
2) eine Spur einer mit Wasserdampf flüchtigen Säure;
3) eine geringe Menge unverändert mit übergegangener sym. Diisovaleralglutarsäure.

Die unter 1) erwähnten, weichen, nicht krystallisierbaren Produkte gaben bei der Destillation mit Wasserdampf gelbe, zähe Oeltröpfchen, welche nach polymerisiertem Isovaleraldehyd rochen, im Wasser untersanken und an den Gefässwanden festklebten. Dieselben wurden nicht weiter untersucht.

Es war somit die Säure bei der trocknen Destillation fast vollständig verharzt, ohne dass fassbare Zersetzungsprodukte auftraten.

Schluss.

Die Resultate der vorliegenden Arbeit sind kurz folgende:

A. Durch Condensation von Isovaleraldehyd mit glutarsaurem Natrium bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid entsteht eine ungesättigte, zweibasische Säure, die „**Isovaleralglutarsäure**".

Wasserstoff wird an die Säure nicht, oder doch nur schwer und unvollständig angelagert.

Bromwasserstoff bildet mit der Säure ein **Hydrobromid.**

Brom wird aufgenommen unter Bildung eines **Dibromides.**

Trocken destilliert, geht die Säure wahrscheinlich zum Teil in ihr Anhydrid über, zum Teil wird sie unverändert mit übergerissen.

Das Hydrobromid der Isovaleralglutarsäure gibt beim Kochen mit Wasser:

1) „**Isovaleralbuttersäure**" als Hauptprodukt, unter Abspaltung von CO_2 und HBr.
2) Eine **mit der Isovaleralglutarsäure isomere Säure** in kleiner Menge.
3) Ein **Lacton** in Spuren.

Die Isovaleralbuttersäure liefert mit Brom ein gut krystallisierendes **Dibromid.**

B. Durch Condensation von Isovaleraldehyd mit Glutarsäureester bei Gegenwart von alkoholfreiem Natrium-

äthylat oder von Natrium entsteht ebenfalls Isovaleralglutarsäure und zwar in besserer Ausbeute, neben einer dreifach so grossen Quantität von „**symmetrischer Diisovaleralglutarsäure.**“

Wasserstoff wird von letzterer Säure allem Anscheine nach nicht aufgenommen.

Bromwasserstoff liefert ein **Dihydrobromid.**

Brom gibt je nach den Umständen ein **Dibromid** oder ein **Tetrabromid.**

Durch Kochen des **Tetrabromides** der sym. Diisovaleralglutarsäure mit Alkalien tritt Isovaleraldehyd auf.

Natronlauge oder Salzsäure sind ohne Einfluss auf die sym. Diisovaleralglutarsäure.

Essigsäureanhydrid verharzt dieselbe.

Trocken destilliert, verharzt die Säure so gut wie vollständig.

Elsäss. Druck. vorm. G. Fischbach, Strassburg. –5022

Lebenslauf.

Der Verfasser vorstehender Arbeit, David Emil Bronnert, wurde geboren am 17. Januar 1868, als ältester Sohn des Fabrikdirektors David Bronnert zu Schiltigheim bei Strassburg.

Von Herbst 1874 bis Herbst 1880 besuchte derselbe die Realschule bei St. Johann, von Herbst 1880 bis Herbst 1883 die Neue Realschule in Strassburg, die er nach Absolvierung der Prima verliess. Im März 1884 bestand er die Prüfung für Obersekunda im Lateinischen am Strassburger protestantischen Gymnasium und widmete sich vorläufig der Pharmazie.

Nach in Strassburg beendigter Lehrzeit konditionierte Verfasser während der gesetzlich vorgeschriebenen drei Jahre in Genf, Dresden und Mülhausen.

Ostern 1890 bezog er die Universität Strassburg und hörte die Vorlesungen der Herren Professoren und Docenten: Fittig, Flückiger, Kohlrausch, Rose, Roth, Graf zu Solms-Laubach, Wolff, Wortmann und Zacharias.

Im Herbst 1891 bestand er das pharmaceutische Staatsexamen und beschäftigte sich bis Herbst 1894 eingehender mit dem Studium der Naturwissenschaften, speciell der Chemie unter Leitung von Herrn Professor Dr. Fittig.

Verfasser besuchte ferner die Vorlesungen, bezw. praktischen Uebungen der Herren Professoren und Docenten: Benecke, Bücking, Erlenmeyer, Fittig, Gerland, Kohlrausch, Heydweiller, Jost, Krazer, Link und Windelband.

Es sei dem Verfasser bei dieser Gelegenheit vergönnt, seinen sämmtlichen hochverehrten Lehrern seinen herzlichen und bleibenden Dank auszusprechen.